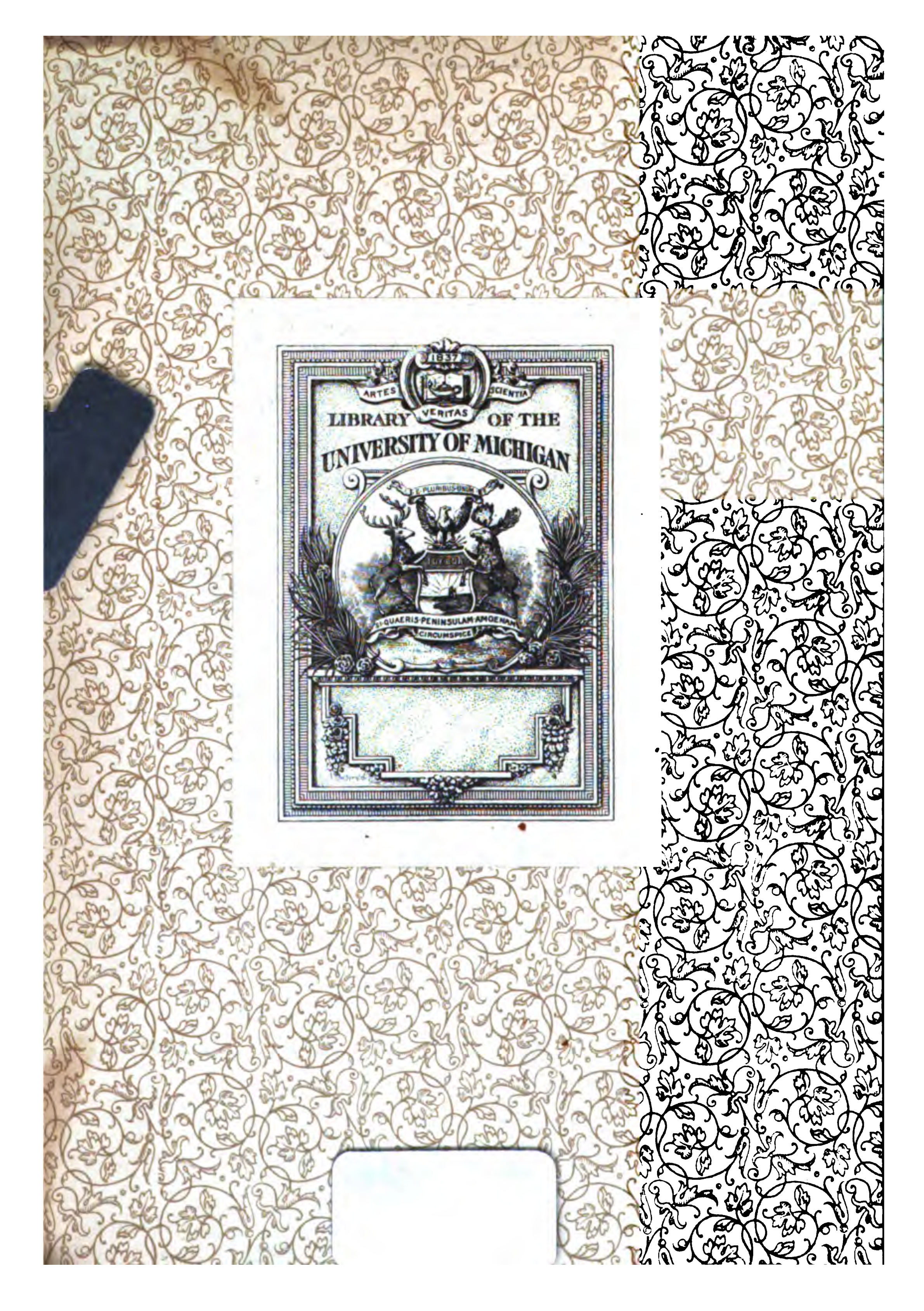
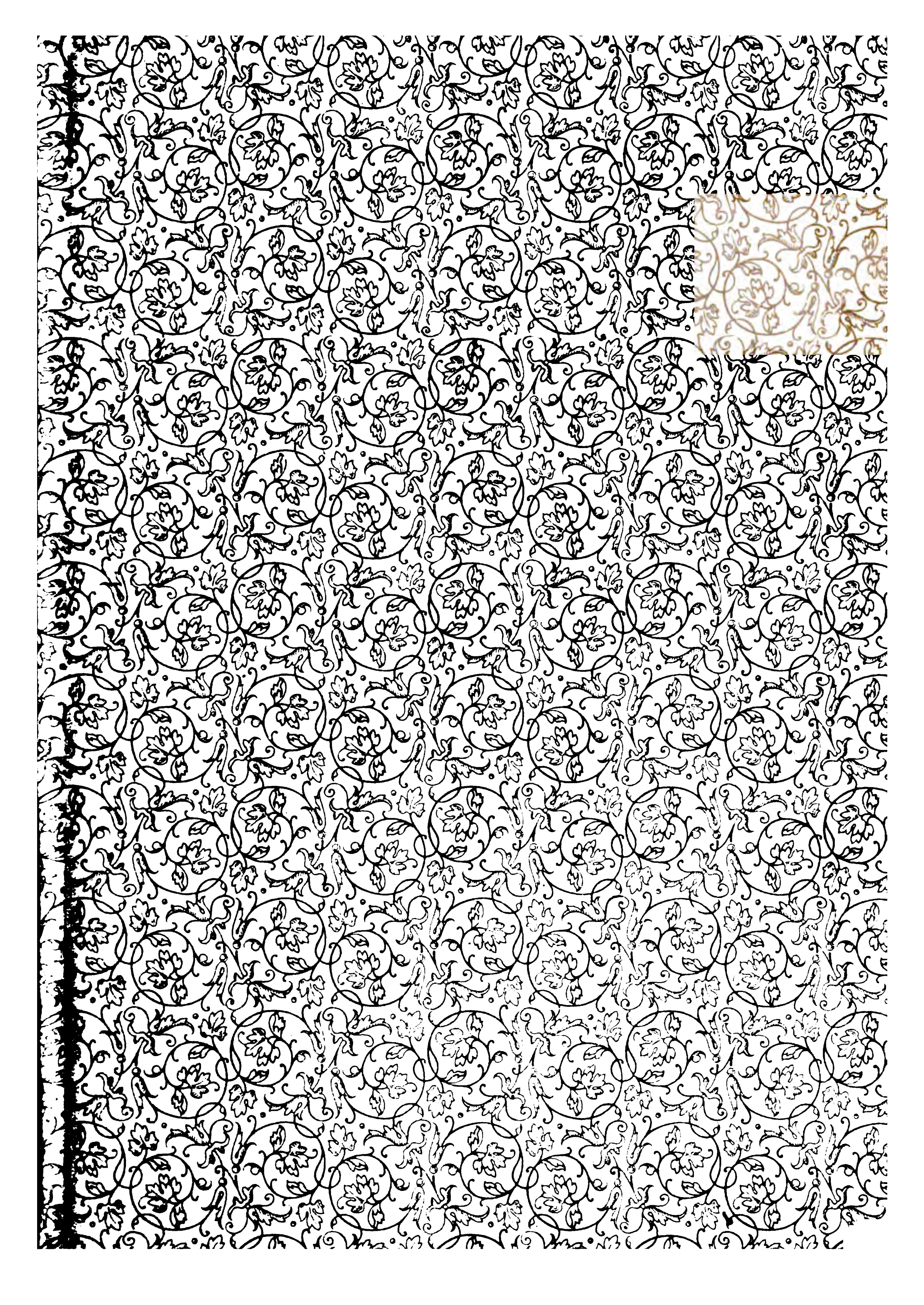



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Für 1895

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1903

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer, W. Kerp

und

G. Minunni

Für 1895

Zweiter Theil

Organische Chemie bis einschliesslich Chinone

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1903

Inhaltsverzeichniſs des zweiten Theiles.

Organische Chemie.

Allgemeines.

Seite

Nomenclatur von Stereoisomeren; Tautomerie 939
Theorie der Spaltungen der racemischen Formen 940
Racemie und Wärmestörungen beim Vermischen von Flüssigkeiten . . 941
Molekulare Symmetrie und Asymmetrie 942
Organische Metallverbindungen 943
Thermochemische Beziehungen zwischen Aldehyden, Alkoholen und Säuren 944
Bindungswärme des Krystallwassers von organischen Verbindungen . 945
Schmelzpunktsbestimmung von hochschmelzenden und sogenannten unschmelzbaren organischen Verbindungen; technische Anwendung der Elektricität in der organischen Chemie-Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen; Lehrbuch der organischen Chemie von Bernthsen und Buchner 946

Verbindungen der Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe.

Thermochemie der Kohlenwasserstoffe; destructive Destillation; Bestimmung von Methan und Wasserstoff durch Explosion 947
Vorkommen von Wasserstoff und Methan in der Atmosphäre; Apparat zur Entdeckung schlagender Wetter 948
Sicherheitslampe für Bergleute; Versuche mit Leuchtgas; Benzolcarburation des Leuchtgases; Darstellung von Leuchtgas aus Staubkohle 949
Normalhexan aus Petroleumäther; Verhütung der Selbstentzündung flüssiger Kohlenwasserstoffe; elementare Zusammensetzung der Erdöle 950
Zusammensetzung amerikanischer Schwefel-Petroleumsorten; Petroleumbildung aus Thran als Vorlesungsversuch; Einfluſs der Temperatur auf den chemischen Naphtareinigungsproceſs 951
Einfluſs der Temperatur und des Lichtes auf den chemischen Petroleumreinigungsproceſs 952
Theorie und Praxis der chemischen Petroleumreinigung; Petroleumprüfung 953

Seite

Verschlechterung des Leuchterdöles; Bedeutung des Paraffingehaltes der Leuchterdöle für die Beurtheilung ihrer Güte; der Abeltest 954
Reinigung von Petroleum; Beseitigung des Geruches von Petroleum; Patronen zur Erhöhung der Leuchtkraft des Petroleums; Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schweelkohle, Schiefer u. s. w., sowie die Darstellung der Kerzen und des Oelgases 955
Löslichkeit der Mineralöle in Alkohol 956
Flammpunktsprüfung von Mineralschmierölen; Harzgehalt und Verharzungsfähigkeit der Mineralschmieröle 957
Reinigung und Entschwefelung von Mineralölen; Trennung der Tumenole und sulfonirten Harzöle in Sulfone und Sulfonsäuren; Darstellung von Thiolen 958
Asphalte und Bitumen; Utah-Gilsonit, eine Varietät von Asphalt; die Asphaltfrage; Reinigung von Erdwachs; künstlicher Asphalt . . 959
Geschichtliches über die Oxydation ungesättigter organischer Verbindungen; Einwirkung von Hitze auf Aethylen 960
Die mit Propylen isomeren Gase und deren Sulfate; über das Trimethylen und das Propylen und über eine neue Classe von Kohlenwasserstoffen; dynamische Isomerie; Umwandlung des Trimethylens in das Propylen; Methyltrimethylen 961
Hexylen, $C_{12}H_{12}$, und Hexylhydrid, $C_{12}H_{14}$, entstanden durch Reduction von Mannit mit Jodwasserstoff; neue Classe von Verbindungen der inactiven Kohlenwasserstoffe; Natur und Zusammensetzung der russischen Kerosene des Handels; Tensiometer 962
Anwendung der fractionirten Destillation auf amerikanisches Petroleum und russisches Kerosen; ungesättigte Kohlenwasserstoffe; Versuche mit Acetylengas; physikalische Eigenschaften des Acetylens, Acetylenhydrat 963
Einwirkung von Acetylen auf Phenyljodidchlorid; Giftigkeit von Acetylen 964
Verbrennung des Acetylens 965
Ursache des Leuchtens in den Flammen der Kohlenwasserstoffe; technische Synthese von leuchtenden Kohlenwasserstoffen; zur Charakteristik des Acetylens 966
Gasbeleuchtung mittelst Acetylen; Verwendung des Acetylens; Bildungswärme von Natriumcarbid und von Calciumcarbid; Darstellung von Diäthylenkohlenwasserstoffen 967

Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe.

Darstellung von Chloroform aus Tetrachlorkohlenstoff; zur Chloroformfrage 968
Zersetzung von Chloroform, das mit Alkohol versetzt ist; Verhinderung der Zersetzung des Chloroforms mit Hülfe von Schwefel; Einwirkung des Wassers auf die Bromverbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe in Anwesenheit von Bleioxyd 969
Einwirkung des Broms auf gesättigte tertiäre Alkohole der Fettreihe 970

Seite

Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} . . . 971
Derivate von Bromiden mit einer Kette von drei Kohlenstoffatomen . 972
Analogie im Verhalten von Halogenalkylen gegen Natrium und ähnlich wirkende Metalle einerseits und Mercaptide andererseits; Geschwindigkeit der Reaction zwischen Aethyljodid und Silbernitrat in äthylalkoholischer und methylalkoholischer Lösung 973

Nitroso- und Nitroderivate.

Das Lichtbrechungsvermögen der Stickstoffverbindungen 974
Nitrirende Wirkung der Salpetersäure auf den Charakter gesättigte Verbindungen besitzender Kohlenwasserstoffe 975
Darstellung aliphatischer Nitrokohlenwasserstoffe 976
Empfindliche Reaction der primären und secundären Nitrosoverbindungen; Natriumnitroäthan 977
Synthetische Bildung der nitrirten Alkohole 978
Condensation des Formaldehyds mit Nitroparaffinen 979
Ueber Nitrolsäuren 980

Alkohole.

Thermochemie der Alkohole; Giftwirkung von Alkoholen; Wirkung von Magnesium auf die Dämpfe von Alkoholen und eine neue Methode zur Darstellung von Alkylen 981
Einwirkung von Magnesium auf Alkohole 982
Einwirkung der Halogene auf Methylalkohol 983
Synthese des Alkohols 984, 985
Directe Darstellung von reinem Aethylalkohol aus Asphodelus Ramosus und Scilla maritima; Fähigkeit des gewöhnlichen Alkohols, bei hoher Temperatur reducirend zu wirken 986
Alkoholate 987
Reducirende Eigenschaften des Natriumalkoholates bei hoher Temperatur 988
Alkoholate des Calciums und Baryums; Aethylat des Calciums . . . 989
Einwirkung des Alkohols auf Mercurojodid; Einwirkung von Chlor auf normalen Propylalkohol 990
Einwirkung des Chlors auf die secundären Alkohole; Synthese ungesättigter Alkohole 991, 992
Ein neuer Alkohol des Lanolins; Umwandlung von d- und l-Linalool und Geraniol in Terpinhydrat 993
Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole mit den Ketonen 994
Verbindungen des Acetons mit einigen mehrwerthigen Alkoholen . . 995
Einwirkung von Chlor auf Aethylenalkohol (1,2-Aethandiol) 996
Trimethylenglycol als ein Nebenproduct der Glycerinfabrikation . . . 997
Das Pentaglycol, ein aus Formaldehyd und Isobutyraldehyd synthetisch dargestellter, zweiwerthiger Alkohol 998
Krystallisirtes Glycerin; Dichlorhydrin; Einwirkung von Chlor auf Propantriol (Glycerin) in Gegenwart von Jod 999

Seite

Siedepunkt des Nitroglycerins; Fabrikation des Nitroglycerins; einige von secundären Allylalkoholen abstammende Glycerine 1000
Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole mit Formaldehyd 1001
Pentaerythritdibenzal; Verwendung von Nitropentaerythrit zur Darstellung rauchlosen Schiefspulvers; krystallisirter Bestandtheil der Basanacantha spinosa var. ferox. Schum. 1002
Anhydroenneaheptid, aus Formaldehyd und Aceton; Volemit, ein neuer Zuckerstoff 1003
Volemose 1004

Alkoholische Getränke.

Wirkung der Luft auf Weinmost; Anwendung des Pasteurisirens gegen Nachgährungen der Weine auf den Flaschen 1005
Das Gummi des Weines 1006
Das Schönen des Weines 1007
Kochsalz im Wein; Einflufs von schwefliger Säure auf Traubenmost 1008
Die schweflige Säure im Weine 1009
Der zulässige Gehalt des Weines an schwefliger Säure 1010
Wirkung von Alaunzusatz auf die chemische Zusammensetzung der Weine; Säuregehalt der Rhabarberblattstiele und des Rhabarberweines 1011
Branntwein-Industrie 1012
Reinigung v. Spiritus; Zusammensetzung d. Kirschbranntweins 1013, 1014, 1015
Kwafs 1016

Aether und Ester.

Zum Studium der organischen Verbindungen des vierwerthigen Sauerstoffs; über Aether 1017
Darstellung von reinem Aether 1018
Chlorderivate der Methylenäther 1019
Eigenschaften, Umwandlungen von Dichlormethyläthyläther 1020
Das Methylenlactat 1021
Phenyläther des Methylen- und Aethylenglycols, Synthese des α-Methylbutyrolactons 1022
Active Amylester und Amyläther 1023, 1024
Cyanäther und Alkoholnitrile 1025
Diäthylacetylenglycoldipropionsäureäther und seine höheren Homologen 1026
Säureester der Dialkylacetylenglycole 1027
Darstellung des Methylnitrates; Isopropylschwefelsäure; die Ester der Säure $H_2S_2O_2$ (thionschweflige Säure) 1028
Allylphosphorsäureester, Allylphosphorsäure 1029

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

Darstellung von Kohlenmonosulfid 1030
Darstellung von Trichlormethylschwefelchlorid unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefelchlorid 1031

Seite

Platinäthylsulfidverbindungen 1032
Aethylsulfidplatochloräthylsulfinchlorür, Aethylsulfidplatinchlorür . . 1033
Aethenyltrisulfid; krystallographische Untersuchung des Methyläthylthetinchloroplatinats 1034

Gesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Thermochemie der organischen Säuren 1034
Optisch active Halogenverbindungen 1035, 1036, 1037, 1038
Synthese von Monocarbonsäuren der Fettreihe auf elektrochemischem Wege 1039
Einwirkung des fein vertheilten Silbers auf halogenirte Fettsäuren; Nichtexistenz der gemischten Anhydride 1040
Schmelz- und Erstarrungspunkte einiger Säuren der Fettreihe; Darstellung von Ammoniumformiat aus Kohlenoxyd und Ammoniak; Reinigung der Essigsäure auf elektrolytischem Wege; Vergleich einiger Eigenschaften der Essigsäure und ihrer Chlor- und Bromderivate 1041
Säurechloride und die gechlorten Aldehyde 1042
$\alpha\alpha\beta$-Trihalogenbuttersäuren aus den geometrisch-isomeren α-Halogencrotonsäuren 1043
β-Bromvaleriansäure; $\beta\beta$-Methyläthylpropionsäure; active Amylessigsäure und einige ihrer Derivate; Methylisobutylessigsäure . . . 1044
Die Octylsäure, 2-Aethyl-4-Methylpentansäure 1045
Daturinsäure 1046

Ungesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Relative Leichtigkeit der Kohlendioxydabspaltung aus den Silbersalzen der β-Chlorcrotonsäuren 1046
Derivate der β-Chlorcrotonsäuren 1047
Addition von Brom zu Tetrolsäure 1048
Verhalten der Allylmalonsäure, Allylessigsäure und Aethylidenpropionsäure beim Kochen mit Natronlauge 1049
Synthese der β-Methylpentamethendi- und monocarbonsäure . 1050, 1051
Campholsäure, Isocampholsäure 1052
Krystallographische Untersuchung des Campholamids und des Campholylaminchlorhydrats; Einfluss der Temperatur auf die Elaidinreaction; Säure $C_5H_6O_2$ aus Hexachlorketo-R-penten 1053
Campholengruppe 1054
Derivate der α- und β-Campholensäure 1055
Oxydihydrocampholensäure; Abbau der α-Campholensäure . . 1056, 1057
Constitution der Campholenverbindungen 1058
Campholensäurederivate, Campholennitrile und Campholenamide . . 1059
Campholenamide 1060
Campholensäuren und Campholene 1061
Campholenamide und Campholensäuren; Campholensäurederivate . . 1062
Oxydation der inactiven Campholensäure 1063

Seite

Constitution der sauren Producte bei der Oxydation der inactiven Campholensäure; Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Campholensäure 1064
Lactone oder Olide der Campholensäuren; Lösungs- u. Neutralisationswärmen der Campholensäuren 1065

Thierische und pflanzliche Fette, Wachsarten.

Fette, Wollfette.

Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte Fettkörper . . 1065, 1066, 1067
Reinigung von Oelen und Fetten mit Hülfe des elektrischen Stromes; Darstellung von leicht resorbirbaren Speisefetten; Nutzbarmachung der Rückstände der Fettdestillation 1068
Hirschtalg; Zusammensetzung des Wollfettes 1069
Reinigung von Wollfett mittelst Essigester; Abscheidung der im Wollfett vorkommenden Fettkörper verschiedenen Schmelzpunktes . . . 1070

Milch, Butter, Käse.

Constanz des Erstarrungspunktes einiger Flüssigkeiten des Organismus 1071, 1072
Recknagel's Phänomen; Aenderungen in der physikalischen Beschaffenheit der Milch unter Einwirkung von Labflüssigkeit vor Eintritt der Gerinnung 1073
Schwankungen der mittleren Gröfse der Fettkügelchen in der Kuhmilch nach Lactation, Fütterung und Rasse 1074
Ursachen der Färbung und der Coagulirung der Milch durch die Hitze; Bildung von Ameisensäure auf Kosten der Lactose; Entstehung der Glyceride flüchtiger Fettsäuren im Fett der Milch 1074
Der phosphorsaure Kalk der Milch; Verminderung des Caseïngehaltes von Milch unter gleichzeitiger Regelung des Fettgehaltes; Ursache der Bitterkeit von Milch und Käse 1075
Stellung des Caseïns bei der Milchsäuregährung; Sterilisation der Milch und die Milchsäuregährung 1076
Formaldehyd und Milchsäurebildung; Formalin als Präservirungsmittel für Milchproben 1077
Einwirkung des Formalins auf Nahrungsmittel 1078
Milch von Gamoose; Zusammensetzung von „lait de beurre“ 1079
Kefirmilch zur Klärung und Reinigung von Fetten und Oelen; Verbuttern von Rahm, der mit Milchsäure angesäuert wurde; Einflufs der Fütterung mit Sesamkuchen und Baumwollsamenkuchen auf die Butter 1080
Bacteriologische Studien über Margarine und Margarineproducte . . 1081

Seifen, Oele, Wachsarten.

Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser; die Seifen als Krystalloide 1082

Seite

Die Seifen als Colloide 1083
Erdölseifen und ihre Löslichkeit im Petroleum; Magnesiumricinoleat 1084
Darstellung von Harzseife; Oelgewinnung aus Kernen und Oelsamen 1085
Eintrocknen der Fette und ihre Umwandlung in elastische, dem Linoxyn analoge Producte 1086
Additionsproducte der Fettkörper mit Schwefel; Enzyme in fetten Oelen; Basswood-Oel 1087
Eine schwefelhaltige Substanz im Baumwollsamenöl; Reinigung von Baumwollsamenöl; festes Fett von Carapa Guianensis 1088
Chinesischer Talg 1089
Darstellung von geruch- und geschmacklosem Cacosnufsöl; der blasenziehende Constituent von Crotonöl; Kaffeefett 1090
Der Samen von Nephelium lappaceum und das darin enthaltene Fett 1091
Fettgehalt der Palmkerne; ein Wachs, gefunden bei der Darstellung von Papier; ein Bestandtheil des Wachsöles 1092
Darstellung von Weichwachs 1093

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Constant siedende und krystallisirbare Gährungsmilchsäure 1093
Darstellung der activen Milchsäuren und die Drehung ihrer Metallsalze in Lösung 1094
Darstellung der activen Milchsäuren 1095
Salze der activen Milchsäuren 1096, 1097
Einwirkung der bei Sauerstoffmangel im Harne ausgeschiedenen Milchsäure auf polarisirtes Licht und die Rotationswerthe activer Milchsäuren im Allgemeinen 1098
Einige Esterderivate der Fleischmilchsäure 1099
Zerlegung der α-Oxybuttersäure; Derivate der activen α-Oxybuttersäure 1100
Ester der activen α-Oxybuttersäuren 1101
Hydroxylaminisobuttersäure 1102, 1103
Einwirkung eines Gemenges von Zink und Bromisobuttersäureester auf Aceton; Synthese der Tetramethyläthylenmilchsäure 1104
Einwirkung eines Gemenges von Zink und Bromisobuttersäureester auf Isobutyraldehyd; Synthese der secundären β-Oxysäuren . . . 1105
α-Dimethyl-β-oxyisocapronsäure und Diisopropyloxalsäure 1106
Constitutionsbeziehungen zwischen Ricinölsäure- u. Oelsäurederivaten; das Triricinoleïn, seine Aether und seine Synthese 1107, 1108

Ketonsäuren.

Leitungsfähigkeit einiger β-Ketonsäureester 1109, 1110
Verbrennungswärme von einigen β-Ketonäthern; Einwirkung von unsymmetrischen Ketonverbindungen auf primäre aromatische Amine 1111, 1112
Thermochemische Untersuchungen über den Acetessigester 1113
Darstellung des Oxims des Acetessigesters und davon sich ableitender Verbindungen 1114

Seite

Darstellung des Isonitrosoacetessigesters und eines Isomeren aus Acetessigester . . . 1115
Oxydation des Isonitrosoacetessigesters durch Salpetersäure; Producte der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoacetessigester . . . 1116
Diisonitrosobuttersäure . . . 1117
Darstellung von Methylenacetessigester; Darstellung von o-äthylirten 1, 3-Ketonsäureäthern . . . 1118
Thiorufinsäure und Thiocarbacetessigester . . . 1119
Krystallographische Untersuchungen von Derivaten der Dihydrodiacetyllävulinsäure; Constitution der Tetrinsäure . . . 1120
Darstellung von Tetrinsäure . . . 1121
Umwandlungsproducte von Methyltetronsäure . . . 1122
Tetrinsäure . . . 1123
Derivate der Tetrinsäure . . . 1124
Methensäuren und Methinsäuren . . . 1125
Darstellung und Leitfähigkeit von neuen Cyanmethinsäureestern . . 1126
Undekanon- und Undekanoximsäure; Methoäthylheptanonolid . . . 1127
Stearoxyl- und Behenoxylsäure . . . 1128
Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters . . . 1129
Einwirkung von Ammoniak auf Oxalessigester; Wirkung der Substitution auf den Gang der Ketonreactionen . . . 1130, 1131
Darstellung von Methenylverbindungen . . . 1132
Isomere Osazone des Dioxobernsteinsäureäthylesters . . . 1133, 1134
Eine neue zweibasische Ketonsäure . . . 1135
1, 5-Diketone . . . 1136
Isovalerylidendiacetessigester . . . 1137
Oenanthylidendiacetessigester . . . 1138
Alkylidenbisacetondicarbonsäureester . . . 1139
Oxalbernsteinsäureester . . . 1140
Dioxalbernsteinsäureester . . . 1141
Dioxalbernsteinsäurelactonester . . . 1142
Dioxalbernsteinlactonestersäure . . . 1143

Gesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Anwesenheit der Glyoxylsäure in den grünen Früchten; über Glyoxylsäure . . . 1144
Glyoxylsäure . . . 1145
Natürliche Dioxystearinsäure . . . 1146
Spaltung der Dioxystearinsäure . . . 1147
Darstellung von Oxalsäure; Oxalsäure während des Fäulnifsprocesses 1148
Alkylirung des Malon- und Acetessigsäureesters . . . 1149
Conjugirte Malonsäureester . . . 1150
Prüfung der dynamischen Hypothese beim Malonsäureester . . . 1151
Studien in der Malonsäurereihe . . . 1152
Aethoxymethylenmalonsäureester und Hydrazin . . . 1153
Einwirkung des Hydroxylamins auf Bernsteinsäureanhydrid . . . 1154

Seite
Bernsteinsäureanhydrid und Hydroxylamin 1155, 1156
Einwirkung des Hydroxylamins auf Bernsteinsäureester; Spaltung der Pyroweinsäure in ihre optisch activen Componenten 1157
Trennung und Identificirung alkylirter Bernsteinsäuren und Glutarsäuren 1158, 1159
Anilsäure und Anile alkylirter Bernsteinsäuren u. Glutarsäuren 1160, 1161
Isomerieverhältnisse der Trimethylbernsteinsäure u. der symmetrischen $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure 1162
Darstellungsweisen von Trimethylbernsteinsäure 1163
Eigenschaften und Salze von Trimethylbernsteinsäure 1164
Symmetrische $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäuren 1165
Fumaroide Dimethylglutarsäure 1166
Maleïnoide Dimethylglutarsäure 1167
Symmetrische Dimethylglutarsäuren 1168
Condensation von Malonester mit Aceton 1169
Trimethylbernsteinsäure und Dimethylglutarsäuren 1170
Trimethylbernsteinsäure 1171
Darstellung d. $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure aus d. entsprechenden Oxysäure 1172
Bereitung von Adipinsäure und einigen ihrer Derivate; Drehungsvermögen einiger Ester der β-Methyladipinsäure 1173
Ueberführung von Pimelinsäure in Cyklopentendicarbonsäure 1174
Stereoisomere $\alpha\alpha'$-Dimethylpimelinsäure 1175, 1176
Trimethylpimelinsäure und einige ihrer Umwandlungsproducte . . . 1177
Zur Geschichte der Dibromsebacinsäuren 1178

Ungesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Lithofellinsäure 1178
Ueber Alloisomerie 1179
Alloisomerie der ungesättigten Säuren 1180
Monohalogenmaleïn- und -fumarsäuren 1181
Vergleich der Brommaleïn- und -fumarsäure 1182
Bromcitracon- und Brommesaconsäure 1183
Entstehung der ungesättigten Säuren aus $\alpha\beta$-Dihalogensäuren . . . 1184
Chlormaleïnsäure aus Dichlorbernsteinsäure 1185
Gesetze der Alloisomerie und Anwendung derselben zur Classificirung ungesättigter organischer Verbindungen 1186, 1187, 1188
Substituirte zweibasische Säuren, Chlorbrommaleïnsäureanhydrid . . 1189
Einwirkung von Isobernsteinsäureester auf Aethylenbromid und über die Constitution der Vinaconsäure 1190
Polycarbonsäuren des Trimethylens; Trimethylendicarbonsäure . . . 1191
Trans-1, 2-Trimethylendicarbonsäure 1192, 1193
Verhalten der Alkylidenmalonsäuren und deren Ester gegen Brom . 1194
Condensation von Malonester mit Aceton 1195
Condensation von Ketonen mit Estern zweibasischer Säuren, unter dem Einflufs von Natriumäthylat; Condensation einfacher Ketone mit den Estern der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure unter dem Einflufs von Natriumäthylat 1196

Seite
Constitution der Camphersäure 1197
Camphersäuredianilid; Abbau der Camphersäure 1198
Abbau der Camphersäure 1199
Oxydationsproducte der Camphersäure 1200
Campheraminsäuren 1201
Campholytische Säuren 1202
Campheraminsäuren und Umwandlungsproducte 1203
Elektrolyse von Kalium-allo-äthylcamphorat 1204
Einige Derivate der Camphersäure und der Hemipinsäure 1205
Campheraminsäure 1206
Camphermethylaminsäure 1207
Synthetische Bildung einer neuen Ketonsäure 1208
Bromcamphersäure, ein Oxydationsproduct von π-Dibromcampher . . 1209
Derivate der π-Bromcamphersäure 1210, 1211, 1212
w-Bromcamphersäure; π-Chlorcamphersäure; Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Säuren der Acetylenreihe 1213

Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

Optisch active Methoxy- und Propoxybernsteinsäuren 1214
Optisch active Propoxybernsteinsäuren 1215
Optisch active Methoxy- und Aethoxybernsteinsäuren 1216
Salze und Ester der optisch activen Meth- und Aethoxybernsteinsäuren 1217
Die Isopropylglutolactonsäure und die Constitution der Terpenylsäure 1218
Darstellung der Isopropylglutolactonsäure 1219
Umwandlungsproducte von Isopropylglutolactonsäure 1220
Constitution der Cholsäure; specifische Rotation der Cholalsäure, Choleïnsäure und Desoxycholsäure 1221
Drehung von Choleïnsäure und Desoxycholsäure 1222

Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff.

Einige Reactionen der Weinsäure und ihrer Alkalisalze; über Racemie; Rechtsweinsäure und ihre Salze 1223
Zum Studium der Weinsäureester 1224
Optische Eigenschaften substituirter Weinsäureester 1225
Einige gechlorte Weinsäureester 1226
Optisches Verhalten substituirter Weinsäureester 1227
Darstellung von Zeugdruckfarben aus basischen Theerfarbstoffen; Brechweinsteine; Derivate der Weinsäure und Parapyrotraubensäure; Bildung und Eigenschaften einer neuen Weinsäure 1228
Trimethyldioxyglutarsäure; Synthesen in der Adipinsäurereihe . . . 1229
Camphoronsäure und ihre optischen Isomeren 1230
Optisch active Camphoronsäuren 1231
Camphoronsäure und ihre Derivate 1232
Umwandlungsproducte der Camphoronsäure 1233, 1234

Seite

Krystallographisch-chemische Untersuchungen 1235
Einwirkung von Natrium auf die Ester der Aconitsäure und Citronensäure; Derivate der Galactonsäure 1236
Galactonsäure 1237
Bildung von Citronensäure durch Oxydation des Rohrzuckers; eine Citronensäurereaction; Gewinnung von Dioxyweinsäure und Gebrauch dieser Säure als Reagens auf Natrium 1238
Ester der Aethantetracarbonsäure 1239
Darstellung und Spaltung von Aethantetracarbonsäureester 1240
Butantetracarbonsäuren 1241
Derivate der Butantetracarbonsäuren 1242
Condensation des Trimethylendicarbonsäureesters mit Malonsäureester 1243
$\alpha\alpha$-Butantetracarbonsäureester 1244
Einwirkung von Natriummercaptid auf Dibrommalonsäureester . . . 1245
Dicarboxyglutaconsäureester 1246
Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Natriummalonsäuremethylester 1247

Thiosäuren.

Löslichkeitsbestimmungen einiger organischer Verbindungen in Schwefelkohlenstoff bei sehr niedrigen Temperaturen 1247
Einwirkung von Hitze auf Schwefelkohlenstoff 1248
Darstellung von Thioessigsäure; Verhalten der Thioessigsäure gegen Salzlösungen 1249
Addition von Schwefel zu ungesättigten organischen Verbindungen . 1250
Sulfocamphylsäure 1251

Aldehyde.

Thermochemie der Aldehyde und verwandter Körper 1252
Intensität des Adehydcharakters in der Reihe der aliphatischen Aldehyde $C_nH_{2n+1}COH$ 1253
Verbindungen von Metallbisulfiten und Aldehyden; eine Lampe zur Darstellung von Formaldehyd 1254
Reactionen auf Formaldehyd; Nachweis von Formaldehyd 1255
Einwirkung von Halogenen auf Formaldehyd 1256
Desinfections- und Conservirungsmittel; neue Bildung von Glycolaldehyd 1257
Gechlorte Aldehyde; das krystallisirte Polymere des Monochloraldehyds; Einwirkung von Chloral auf die Oxysäuren in Gegenwart von Schwefelsäure 1258
Verflüssigung des Chloralhydrates mit Phenol und mit Stearoptenen, sowie der letzteren unter sich 1259
Condensationsproducte des Isobuttersäurealdehydes 1260
Condensationsproducte des Isovaleraldehydes; Darstellung von Glyoxal; Bildung von s-Trinitrobenzol und p-Nitrophenol aus Nitromalonsäurealdehyd 1261

Ketone.

Seite

Einwirkung von unterchloriger Säure auf bisubstituirte Acetylenkohlenwasserstoffe 1262
Umwandlungen gechlorter Ketone 1263
Isomere Umwandlungen in den Reihen der Carbonylverbindungen gechlorter Alkohole und haloidsubstituirter Oxyde 1264
Betheiligung der Oxyde an isomeren Umwandlungen; Darstellung von Aceton; Gewinnung von Aceton aus Acetonölen; Fortschritte in der Acetonfabrikation 1265
Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Aceton und Mesityloxyd . 1266
Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natriumaceton; Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime 1267
Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoaceton . . . 1268
Isonitrosochloraceton; Constitution der Isonitrosoketone 1269
Bildung des Pinakolins aus Calciumisobutyrat 1270
Condensation der Aldehyde mit gesättigten Ketonen 1271
Synthese eines Methylheptenons 1272
Das natürlich vorkommende Methylheptenon, Linalool und Geraniol 1273
Methylheptenon, Geraniol, Citral 1274
Condensation von ungesättigten Fettaldehyden mit Aceton 1275
Condensationsproducte des Valerianaldehyds; Umwandlung der Ketone in α-Diketone 1276
Oxydation der Ketone zu α-Diketonen 1277
Dimethylglyoxim 1278
Das Aldol des Diacetyls; Einwirkung von o-Aminophenol auf o-Diketone 1279
Diacetylaceton 1280
Umwandlungsproducte von Diacetylaceton; Experimente mit Acetylaceton und Acetessigester 1281
Einwirkung von Jodäthyl auf Silberacetylaceton 1282
Einwirkung von Carbonylchlorid auf Dithioacetylaceton 1283

Sulfone.

Synthese von Sulfonen aus alkylsulfonsauren Salzen mittelst ätherschwefelsaurer Salze 1283
Theorie der Wirkung der Disulfone 1284

Kohlehydrate.

Pentosen und Hexosen.

Chemie der Zuckerarten; bequeme Darstellungsweise der stereochemischen Formeln der Kohlehydrate 1285
Verbindungen der Zucker mit den Alkoholen und Ketonen . . 1286, 1287
Methylglucoside 1288
Aethylglucosid, Methylgalactoside 1289
Methylxyloside, Methylsorbosid, Methylfructosid 1290
Acetonrhamnosid, Arabinose-, Frutose-, Glucosediaceton 1291
Constitution der Glucoside und der Glucose 1292
Einflufs der Configuration auf die Enzymwirkung 1293

Seite

Einwirkung von Phloroglucin auf Zuckerarten 1294

Ammoniakderivate einiger Zucker (Lactose, Maltose, Galactose, Xylose, Arabinose, Rhamnose) 1295, 1296

Neue Bereitung der Glycerose; esterartige Verbindungen des Holzgummis und der Xylose 1297

Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Xylose und Arabinose; Arabinochloral und Xylochloral 1298

Das Drehungsvermögen der überschmolzenen Rhamnose 1299

Molekulare Modificationen der Glucose 1300

Isomere Modificationen der Glucose 1301

Thermochemische Beziehungen zwischen den isomeren Zuständen der gewöhnlichen Glucose; Glucosazon aus Sumach und Vallonen; Glucoseaceton 1302

Essigsäureester der Zucker 1303

Dextrosebenzhydrazid 1304

Nitrobenzhydrazidglucose; Reactionsproduct von Glucose und Semicarbazid 1305

Ammoniakderivat der d-Glucose; d-Glucosamin 1306

Einwirkung von Ammoniak auf Dextrose; Wirkung verdünnter Alkalien auf Kohlehydrate 1307

Wirkung der Alkalien auf die Zucker; gegenseitige Umwandlung von Glucose, Fructose und Mannose in einander 1308

Umwandlung der Zuckerarten durch Alkali 1309

Verwendung von schwefliger Säure in der Fabrikation von Glucosesyrup und Traubenzucker; Untersuchung einiger reiner Traubenzuckerarten; krystallisirte d-Mannose; Darstellung von Mannose 1310

Idonsäure, Idose, Idit und Idozuckersäure 1311

l-Idit, l-Idozuckersäure 1312

Verbindungen von Amidoguanidin mit Zuckerarten; kohlenstoffreiche Zucker aus Galactose 1313

α-Galaheptose, α-Galaheptit 1314

Galaoctonsäure, Galaoctose, Galaoctit 1315

β-Galaheptonsäure, β-Galaheptose 1316

Lävulose und ihre Huminsubstanzen; der bei der Autodigestion der Hefe entstehende Zucker 1317

Polysaccharide.

Drehungsvermögen der Maltose; Hydrolyse der Maltose durch Hefe 1318

Octacetylmaltose; specifische Drehung der Acetylmaltose und Maltose 1319

Isomaltose; Entstehung von Zuckerarten bei dem durch thierische Fermente bewirkten Abbau der Stärke und des Glycogens . . . 1320

Isomaltose; Isomaltose und Dextrin 1321

Wirkung der Diastase auf Stärke; Natur von Lintner's Isomaltose 1322

Ueber die Nichtexistenz der Isomaltose 1323

Isomaltose, Milchzuckerfabrikation 1324

Rohrzucker in den Pflanzen, seine physiologische Rolle und lösliche Kohlehydrate, die ihn begleiten 1325

Seite

Veränderungen der Zuckerarten während des Keimens der Gerste; der Zucker der Agave americana; Einflufs der Glucose auf die Zuckerverluste 1326
Einflufs der Glucose auf die Löslichkeit des Rohrzuckers 1327
Inversion von Saccharose und Raffinose; Gewinnung und Trennung von Rohrzucker und anderen Zuckerarten aus unreinen, fremde Stoffe enthaltenden Zuckerlösungen, wie z. B. aus Melasse, Pflanzensäften u. dergl. 1328
Elektrolytische Reinigung von Melasse, Syrup und anderen Zuckerlösungen; Reinigung von zuckerhaltigen Pflanzensäften mit Braunkohle und Kalk 1329
Reinigung von Zuckersaft in Centrifugen; Trennung der Zuckerkrystalle der Füllmasse von der Melasse; Färbung des Zuckers durch an Kali gebundene Melasse- und Ulminsäure; Reinigung von Melasse; trockene Destillation von Melasseendlaugen 1330
Darstellung von Rübensyrup; Reinigung übelriechender Schlempeofengase 1331

Stärke, Dextrin, Gummi.

Nomenclatur der Pentosen und Pentosane 1331
Oxydation von complexen Kohlehydraten; die Furfurol bildenden Bestandtheile der Pflanzen; Studien über die Stärke 1332
Bestimmung, Hydrolyse der Stärke; Dextrine 1333
Lösliche Stärke 1334
Einwirkung von Diastase auf Stärkekleister in der Kälte 1335
Stärke, Dextrin und Maltose; diastatische Zersetzung der Stärke . . 1336
Abbau der Stärke durch die Wirkung der Oxalsäure 1337
Dextrinartige Abbauproducte der Stärke 1338
Erythrodextrin, Achroodextrin 1339
Darstellung von Dextrinen und Leiogommen unter Beihülfe von Ozon; angeblicher Einflufs der Eiweifskörper auf Stärke und Glycogen; Darstellung des Glycogens; Glycose im Blute normaler und diabetischer Thiere 1340
Einwirkung von Oxalsäure auf Inulin 1341
Vorkommen von Mannan in den Samen der Kakifrüchte; Mannan als menschliches Nahrungsmittel; Vorkommen von zwei Arten Mannan in der Wurzel von Conophallus komyaku 1342
Chemische Constitution einiger Schleimsubstanzen; Gehalt verschiedener Holzarten an Holzgummi 1343
Kohlehydrate von Acacia decurrens; zwei aus Polyporusarten darstellbare Kohlehydrate 1344
Chemische Zusammensetzung von Pachyma cocos und Mylitta lapidescens 1345
Pectinstoffe; Constitution der Pectinstoffe 1346
Darstellung des Pectins auf kaltem Wege 1347
Vorkommen, Eigenschaften und Wirkungen der Caramelcomponenten des Rohrzuckers; Maltol 1348

Cellulose.

Seite

Temperatursteigerungen von Cellulose bei der Aufnahme von Wasserdampf aus der Atmosphäre; Chemie der Cellulose 1349
Ueber den Ursprung ungesättigter Verbindungen in der Pflanze . . 1350
Chemie der Lignocellulosen 1351
Einwirkung der Salpetersäuren auf die Lignocellulosen 1352
Oxycellulose 1353
Untersuchung von Cocosnufsschalen 1354
Das Färben der Cellulose; Verbesserungen in der Papierfabrikation; Sulfitlaugen der Cellulosefabriken 1355
Gewinnung von Dextron aus den bei der Holzstoff- und Holzcellulosefabrikation sich bildenden Sulfitlaugen; Eindicken von Sulfitcelluloseablaugen unter gleichzeitiger Wiedergewinnung der darin enthaltenen schwefligen Säure 1356
Entsäuern der Kochlauge bei der Zellstofffabrikation nach Beendigung des Kochprocesses; Gährung der Cellulose; Wirkung des Lichtes auf die löslichen Metalljodide in Gegenwart von Cellulose . . . 1357
Celluloseschwefelsäure und die Producte ihrer Hydrolyse 1358
Prüfung der Baumwolle für die Fabrikation von Schiefsbaumwolle; Fabrikation von löslicher Nitrocellulose für Nitrogelatine und plastischen Dynamit 1359
Nitrocellulosefilter; nitroglycerinhaltiger Sprengstoff 1360
Fulminathaltige Zündmasse; lichtempfindliches Collodiumpapier mit in Wasser dehnbarer Collodiumschicht; Darstellung von Pyroxylincompositionen unter Anwendung von Säurederivaten aromatischer Amine; künstliche Seide 1361
Darstellung einer verspinnbaren Masse aus Cellulose; Darstellung glänzender Fäden aus nitrirter Cellulose 1362
Umwandlungen des Chitins; das Chitosan; Spaltungsproducte der Pilzcellulose 1363
Chitin und die Membranen der Pilzzellen 1364

Amine.

Thermochemie der organischen Stickstoffverbinduugen; unvollständige Oxydation einiger secundärer und tertiärer Amine 1365
Oxydation secundärer und tertiärer Amine 1366
Alkylabkömmlinge des Methylenimins 1367
Aliphatische Nitramine 1368
Butylnitramine 1369, 1370
Hexylaminderivate, Hexylnitramin 1371
Nitramine 1372
Wirkung von Kalilauge auf die Nitramine 1373
Nitrirung aliphatischer Basen; neue Reihe schwefelhaltiger Derivate der aliphatischen Amine 1374
Thiamine 1375
Darstellung des Methylamins 1376

Seite

Darstellung der Amine der Fettreihe; Bereitung von Aethylamin durch Reduction des Aldehydammoniaks 1377
Reductionsproducte des Methylbutylnitramins und einige ihrer Derivate 1378
Vinylamin 1379
Umwandlungsproducte von Vinylamin 1380, 1381
Vorkommen des Neurins im Blute 1382
Tetraallylammonium 1383
Alkylderivate von Aethylendiamin 1384
Isomere 2,5-Diaminohexane 1385
α-Aethylendihydroxylamindihydrobromid 1386
Einwirkung von Formaldehyd auf Methylamin und Ammoniak . . . 1387
Constitution des Hexamethylentetramins 1388, 1389
Reduction des Dinitrosopentamethylentetramins 1390
Reduction von Trinitrosomethylentriamin, Umwandlungsproducte von Hexamethylentetramin 1391
Darstellung von Hydrazin aus den Nitrosoderivaten des Hexamethylenamins 1392
Constitution des Hexamethylenamins 1393
Reduction des Hexamethylenamins; Löslichkeit, Hydrat, Bromid, Sulfat, Phosphat von Hexamethylenamin 1394
Ammoniumsalze von Hexamethylenamin: Jodamylat; Einwirkung von Säuren: Bildung primärer Amine; Einwirkung von Hexamethylen auf salzsaures Phenylhydrazin; Verbindungen des Hexamethylenamins mit Silbernitrat; -chlorid und -carbonat 1395
Verbindung des Hexamethylenamins mit Wismuthjodid; Mercurichlorid- und Mercurojodidverbindungen des Hexamethylenamins; Hexamethylentetramin 1396
Einwirkung des Formaldehyds auf die Amine und ihre Salze . . . 1397
Salze des Hexamethylentetramins 1398
Trimethyltrimethylentriamin 1399
Einwirkung von Formaldehyd auf Ammoniumsalze 1400

Amidoderivate von Alkoholen, Säuren, Aldehyden und Ketonen.

Ueber das Cholin; β- und γ-Aethoxybutylamin 1401
Aethoxybutylamin und Umwandlungsproducte 1402, 1403
Isonitramin- und Oxazofettsäuren 1404
Constitution der Isonitramine 1405
Anhydroester der α-Aminosäuren und Synthese der Mercaptursäuren 1406
Anhydroester substituirter α-Aminofettsäuren 1407
Isodiphenyloxäthylamin, ein Condensationsproduct von Benzaldehyd und Glycocoll; Benzylcysteïn; Derivate der Bromphenylmercaptursäure 1408
p-Jodphenylmercaptursäure 1409
Krystallform des β-amidobuttersauren Kupfers; Dimethylamido-α-capronsäure; Abscheidung des Lysins 1410

Seite
3-Aminoanticrotonsäureäthylester; linksdrehende Pyroglutaminsäure; Nichtexistenz von Stereoisomerie bei den Derivaten der Aminobutendisäuren 1411
Amide der Amidofumarsäure; Darstellung des Diamidoacetons; disubstituirte Amidoacetone 1412
Amidoketone der Fettreihe 1413
Amidoäthyl-, Amidobutylmethylketon 1414

Säureamide.

Wärmewerthe der Amide und Anilide einbasischer Säuren 1415
Thermochemie der Säureamide und -anilide 1416, 1417
Zersetzung einiger organischer Amide und Imide 1418
Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Amide; Synthese von Hydrochloriden der Amide und von Säurechloriden 1419
Synthesen mittelst Natriumamidverbindungen; neue Salze der Amide 1420
Nitrosopropylacetamid; Einwirkung von Benzoylchlorid auf Urethan 1421
Substitutionsproducte des Harnstoffs und Thioharnstoffs 1422
Umwandlung des Ammoniumcyanats in Harnstoff; Nitroharnstoff, Nitrourethan und Nitramid 1423
Nitrourethan, Nitramid 1424
Darstellung von Semicarbazid; Hydrazide und Azide der Kohlensäure 1425
Semicarbazid, Carbaminsäureazid, Stickstoffkohlenoxyd 1426
Hydrazicarbonsäureester, Diharnstoff 1427
Imidokohlensäureäther und die sogenannten normalen Cyansäureäther 1428
Eine neue Classe von Harnstoffderivaten; Aethylpropiohydantoin . . 1429
Das Thiosinnamin und seine Halogenadditionsproducte 1430
Einwirkung von Thiosinnamin auf Quecksilberjodid in Gegenwart von Ammoniak; Derivate des Succinyl- und des Phtalyldithiocarbimides 1431
Acidylthiocarbimide; geschwefelte Abkömmlinge der Imidodicarbonsäuren 1432
Diacetylkreatin und Benzylidenacetylkreatinin; Bildung von Arginin aus Proteïnkörpern 1433
Vorkommen von Arginin in Wurzeln und Knollen einiger Pflanzen; Synthese complexer Amide 1434
Diamidoäther 1435
Einwirkung von Oxalsäure und Malonsäure auf p-Amidophenol und dessen Aether; Beständigkeit der am Stickstoff substituirten Succinimide 1436
Constitution des Succinanils; Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil 1437
Einwirkung der Bernsteinsäure auf das p-Amidophenol und seine Aether 1438
Einwirkung von Jod auf Imide und substituirte Imide; Gegenwart von Asparagin in der Wurzel von Nelumbo nucifera; ein neues Asparagin; Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Asparagin und Asparaginsäure 1439

Seite

Einwirkung von Methyljodid auf Dimethylasparagin; Glutarimid; der aus Blausäure entstehende Imidoäther; Imidoäther der Kohlensäure 1440
Tautomerie bei Amidinen und Guanidinen; Hydrazide einbasischer und zweibasischer Säuren der Fettreihe 1441
Formhydrazid, Acethydrazid, Malonhydrazid 1442
Substituirte Glycolsäureester und das Glycolhydrazid 1443
Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtalsäure und Maleïnsäureanhydrid 1444
Umwandlungsproducte von Phtalhydrazid 1445
Hydrazide substituirter Amidosäuren und das Hydrazid der Fumarsäure 1446
Diaceturhydrazid, Phenylglycinhydrazid, Fumarhydrazid 1447
Säurehydrazide und Azide; Einwirkung von Hydrazinen auf Acetylentetracarbonsäureester 1448

Harnsäure, Purine.

Dimethylviolursäure und Dimethyldilitursäure 1448, 1449, 1450
Dimethylchlornitromalonamid, Dimethylchlordilitursäure 1451
Schwefelhaltige Verbindungen der Harnsäuregruppe 1452
Aethenylthiouramil, β-Thiopseudoharnsäure 1453
Neue Synthese der Harnsäure und ihrer Methylderivate . . . 1454, 1455
Lösungsbedingungen der Harnsäure im Harn 1456
Constitution des Heteroxanthins und seine physiologischen Wirkungen; Methylxanthin, ein Stoffwechselproduct des Theobromins und Coffeïns 1457
Verhalten des Coffeïns und Theobromins im Organismus 1458
Verwandlung des Theobromins in methylirte Harnsäuren 1459
Ueberführung des Theobromins in δ-Dimethylharnsäure 1460
Theobrominperjodide 1461
Synthese des Caffeïns 1462
Einwirkung organischer Cyanide auf Chlorcaffeïn 1463
Cyancaffeïn, Caffeïncarbonsäure 1464
Ein neues, im Kaffee enthaltenes Alkaloid; Silbersubstanz in der Haut von Alburnus lucidus 1465
Gewinnung des Adenins aus Theeextract 1466

Säurenitrile.

Chemie des Cyans und Isocyans 1467
Cyanide und Säurechloride 1468
Auffassung der Blausäure als Isocyanwasserstoff 1469
Dimolekulare Nitrile und ihre Abkömmlinge 1470
Umwandlungen von Diacetonitril 1471, 1472
Einwirkung von Hydrazin auf Diacetonitril 1473
Dipropionitril, Acetopropiodinitril 1474
Benzoacetodinitril, Benzopropiodinitril 1475

Seite

p-Toluacetodinitril, p-Tolupropiodinitril 1476
Umwandlung der Nitrile in Amide durch Wasserstoffsuperoxyd . . . 1477
Unterschied der „Cyanale" von den Nitrilen 1478
Doppelverbindungen von Nitrilen der aliphatischen und der aromatischen Reihe mit Aluminiumchlorid 1479
Verbindungen der Nitrile mit Aluminiumchlorid 1480
Gewinnung von Cyan oder Cyaniden als Nebenproduct aus Eisenhochöfen; Darstellung der Cyanide 1481
Darstellung der Cyanide der Alkali- und Erdalkalimetalle; Reinigung von Cyanalkalien; ein explosives Doppelsalz von Cyankalium und Kaliumnitrit; cyanhaltige Doppelsalze des Silbers und Quecksilbers 1482
Einwirkung wässeriger Cyankaliumlösung auf Gold und Silber bei Gegenwart von Sauerstoff; Darstellung von Cyan- bezw. Ferrocyanalkalien aus Carbazolkalium oder -natrium; Darstellung von Ferrocyanalkalien aus Rhodanalkalien unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefel und Schwefelalkali bezw. Alkalicarbonat; Ferrocyanide als Beizen für basische Anilinfarben 1483
Anwendung organischer Basen zur Darstellung von Baryum- und Calciumferrocyanid; Ferrocyankupfer; Ferrocyanide; krystallisirte Kupfercyanide 1484
Kupfer- und Mangancyanide; Darstellung von Kaliumferricyanid im Laboratorium 1485
Darstellung von Ferricyankalium aus Ferrocyankalium mittelst Ammoniumpersulfat; Rostschutz für Eisen und Stahl; Nitroprussidnatrium; das Calciumcyanat; ein stickstoffhaltiges Dungmittel . 1486
Darstellung der Cyanursäure; Cyanursäure aus Hydroxyloxamid; thermische Untersuchungen über die Cyanursäure; Lösungs- und Bildungswärme der Natrium- und Kaliumcyanurate 1487
Einwirkung von Kohlensäure, Wasser und Alkalien auf Cyanursäure und ihre gelösten Salze; Darstellung von Rhodanverbindungen; Darstellung von Rhodansalzen; Vorkommen von Sulfocyansäure im Magensafte 1488
Vorkommen von Rhodankalium im Mundspeichel 1489

Diazo-, Azo- und Hydrazoverbindungen.

Diazomethan 1489, 1491
Darstellung und Umsetzungen von Diazomethan 1490
Umsetzungen von Diazomethan 1492
Neue Bildungsweise des Diazomethans; Verhalten fetter Diazoverbindungen gegen schwefligsaure Alkalien 1493
Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium und über Diazomethandisulfonsäure 1494
Entstehung und Umsetzungen von Diazomethandisulfosäure 1495
Darstellung von Hydrazin 1496
Quecksilberdiazoessigester 1497
Methanhydrazomethan 1498

Antimonverbindungen. Metallorganische Verbindungen.

Seite

Krystallographisch - chemische Untersuchungen; Metallalkylverbindungen . . . 1499
Neuer Laboratoriumsapparat . . . 1500

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Das Benzolproblem . . . 1501
Der Benzolkern; Wasserlöslichkeit einiger Substitutionsproducte des Benzols; Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom; Constitution der Ringsysteme; Oxydationsversuche durch theilweise Verbrennung . . . 1502
Quantitative Bestimmung von Condensationsproducten; Bleichung der auf Baumwolle fixirten Pigmente; Haltbarkeit von aus Theerproducten hergestellten Farben . . . 1503
Krystallographisch-chemische Untersuchungen . . . 1504
Krystallform einiger organischer Verbindungen . . . 1505

Kohlenwasserstoffe.

Vorkommen des Hexanaphtens in kaukasischer Naphta; die Isomeren des Hexanaphtens . . . 1506
Hexamethylen . . . 1507
Synthese von Naphtenen, synthetische Versuche in der Hexamethylenreihe; Derivate d. Heptamethylens u. ihre thermischen Eigenschaften 1508
Octohydro-p-dimethyläthylnaphtalin . . . 1509
Alicyklische Naphtalinderivate . . . 1510
Dihydronaphtalin und Umwandlungsproducte . . . 1511
Zur Chemie des Braunkohlentheers . . . 1512
Bildung neutraler Schwefelsäureester bei der Schwefelsäurewäsche von Theerölen und über eine Methode zur Trennung alkylschwefelsaurer und sulfonsaurer Salze . . . 1513
Fichtentheer, Anwendung von metallischem Aluminium zu den Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe; Isomerieerscheinungen bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen nach der Friedel-Crafts-schen Methode; eine Modification der Zincke'schen Methode . 1514
Darstellung des p-Aethyltoluols und einige seiner Derivate; zwei Barytsalze der p-Aethyltoluolsulfosäure; zwei Methyläthylphenole; Darstellung des p-Propyltoluols; Methyl-p-propylphenol; über Monoäthyltrimethylbenzol . . . 1515
Synthese einiger Benzolkohlenwasserstoffe; Einwirkung des Bromallyls und des Chloroctonaphtens auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Anwesenheit von Zinkstaub . . . 1516
Synthese der Kohlenwasserstoffe der Diphenylreihe, das o- und p-Phenyltolyl; Synthese des Tetraphenyls und seine Identificirung mit Benzerythren; das Inden und die Constitution der Ringsysteme . 1517
Neue Synthese des Anthracens; experimentelle Versuche in der Anthracenreihe . . . 1518

Seite

Reinigung von Rohanthracen mittelst Aceton; Auftreten von Anthracen bei der Destillation roher Carbolsäure; Paranthracen oder Dianthracen, eine polymere Modification des Anthracens 1519
Ueber das Picen 1520
Picen und Umwandlungsproducte 1521

Halogenderivate.

Paradichlorid des Hexachlorbenzols 1522
Dihydro-s-chlorxylol; Oxydation des Tetrachlornaphtalins 1523
Isomere Naphtalinderivate; Dichlor-α-naphtole und Trichlornaphtaline aus 3:4-Dichlorphenyl-1-Isocrotonsäure 1524
Das aus Clève's 1:2:2'-α-Nitrochlornaphtalinsulfonchlorid abgeleitete Trichlornaphtalin 1525
Das aus Alén's α-Nitronaphtalin-2:2'-disulfonchlorid abgeleitete Trichlornaphtalin 1526
Die Nichtexistenz eines bei 75,5° schmelzenden Trichlornaphtalins; die Bildung von Chlorderivaten aus Sulfonchloriden 1527
Die 14 isomeren Trichlornaphtaline; Stilbenderivate 1528
Derivate des unsymmetrischen Tribrombenzols; Stilbendibromüre und Monobromstilbene 1529
Monobromstilbene 1530
Jodoniumbasen aus p-Chlorjodbenzol 1531
Jodoniumbasen aus o-Jodtoluol 1532

Nitroso- und Nitroderivate.

Thermochemische Studie über Nitroverbindungen 1533
Reduction aromatischer Nitroverbindungen; Darstellung aromatischer Hydroxylaminverbindungen; Vergiftung durch Phenylhydroxylamin 1534
Elektrolytische Reduction von p-Nitroverbindungen in Schwefelsäurelösungen; Doppelverbindungen des wasserfreien Aluminiumchlorids mit aromatischen Nitrokörpern; Einflufs der Methylgruppe auf die Eigenschaften der Nitrogruppe 1535
Aromatische Nitrokörper; Verbindungen des symmetrischen Trinitrobenzols; Verwendung von Trinitrobenzol als Sprengstoff unter Ausschlufs oxydirender Zusätze 1536
Phenylnitromethan; Dinitrobenzylchlorid und Tetranitrostilben . . . 1537
p-Bromdi-m-nitrotoluol und einige seiner Derivate; Nitrirung der Butylbenzole 1538
Darstellung von künstlichem Moschus; Einwirkung der salpetrigen Säure auf Styrol 1539
Nitroverbindungen des Naphtalins 1540
Oxydation des Nitronaphtalins; Einwirkung von Schwefel auf α-Nitronaphtalin; Darstellung von violettschwarzen bis schwarzen Färbungen und Drucken auf der Faser 1541
Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitronaphtalin mittelst concentrirter Schwefelsäure und Borsäure 1542

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe.

Seite

Löslichmachung von Phenolen, Kohlenwasserstoffen und anderen in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Körpern; ein neues Reagens auf Brom und Jod; Halogenderivate der Sulfonamide . 1542
Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf einige Derivate von Sulfon- und Sulfinsäuren; Benzolsulfon-o-toluidin 1543
Krystallform einiger Sulfonverbindungen; Thioderivate der Sulfanilsäure 1544
Disulfonsäuren von Toluol und o- und p-Chlortoluol 1545
Oxydationsversuche mit einigen durch die Einwirkung von ortho- resp. para-Toluolsulfonchlorid auf Amidokörper erhaltenen Derivaten 1546
Die sechs Dichlortoluole und ihre Sulfonsäure 1547, 1548
Einwirkung von Alkalien auf p-Nitrotoluolsulfosäure 1549
Ueber isomere Umlagerung; Aethylbenzolsulfonsäuren 1550
Darstellung von Schiefs- und Sprengmitteln; Krystallform einiger Naphtalinderivate 1551
Substituirte Naphtalinsulfosäuren 1552
Reaction der α-Nitronaphtalin-3, 8-disulfosäure 1553
Darstellung von Dinitrosostilbendisulfosäure; Abkömmlinge der Anthracen-p-sulfosäure und das Anthrathiol 1554
Derivate der Anthracensulfosäure 1555
Anthracen-p-sulfinsäure; Anthracensulfhydrat 1556
Darstellung des Aethylidendiphenylsulfons; über die Homologen des Aethylendiphenylsulfons und Aethylenditolylsulfons und über das Verhalten von Mercaptanen gegen Halogenalkyle 1557
Trimethylendiphenylsulfon 1558
Iso-, Pseudobutylendiphenylsulfon 1559
Derivate des Diphenylsulfons und des Phenylnaphtylsulfons 1560

Aminoderivate.

Aromatische Nitrosobasen 1561
Constitution der aromatischen Nitrobasen 1562
p-Nitrosoanilin, Nitrosoverbindungen alkylirter m-Phenylendiamine 1563, 1564
Abscheidung organischer Basen; Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe 1565
Bildung aromatischer Sulfaminsäuren aus Amidosulfonsäure . 1566, 1567
Einflufs der Temperatur auf die specifische Wärme des Anilins . . . 1568
Einwirkung von Anilin auf Mercurojodid; Darstellung des o-Dibromanilins; Darstellung der drei Nitraniline; Bromirung von m-Nitranilin 1569
Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf 1-Amino-2,4-dinitrobenzol und seine Analogen; Darstellung von Anilin-o-sulfosäure 1570
Sulfonsäuren des p-Bromanilins und neue Darstellungsweise des Benzoësäuresulfinids 1571

Seite

Umwandlung eines Anilinsalzes in eine Anilverbindung; neue Synthesen von Triphenylmethanfarbstoffen; Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf aromatische Amine in Gegenwart von concentrirter Salzsäure und Formaldehyd 1572
Reduction der Nitrobenzylchloride; p-Diamidobenzylsulfid 1573
Benzylenimid; o-Phenobenzylamin und Cyklophenylenbenzylidenoxyd 1574
Derivate des Aethyl-o-toluidins 1575
Derivate des Dimethyl-p-toluidins; Amidoderivate des p-Xylols . . . 1576
Darstellung von Jodderivaten des Diphenylamins; Nitro- und Amidoderivate des p-Ditolylamins; Einwirkung des Cyanessigesters auf alc.-Tetrahydro-β-naphtylamin 1577
α-Naphtylamin-2:2-disulfonsäure 1578
Darstellung der $\alpha_1\beta_1$-Naphtylaminsulfosäure, der α_1-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure und der Naphtsultamdisulfosäuren 1579
Trennung der bei der Sulfirung von $\beta_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure entstehenden β-Naphtylamindisulfosäuren; Darstellung von β_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure, -$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure und -$\alpha_1\beta_2\beta_3\beta_4$-tetrasulfosäure aus β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure; neue Bildungsweise secundärer aromatischer Amine 1580
Ein Isomeres des Diphenyloxäthylamins; Einwirkung von unterbromiger und unterchloriger Säure auf Säureanilide; Darstellung der Formylverbindungen aromatischer Amine 1581
Das Formanilid und seine Derivate; Einwirkung von Orthoameisensäureäther auf primäre aromatische Amine 1582
Halogenadditionsproducte der Anilide; Darstellung von ω-Sulfosäuren des Acetanilids und seiner Substitutionsproducte; Krystallform und optische Eigenschaften des Methylacetanilids 1583
Darstellung von Valeranilid mittelst Phosphortrichlorid; Darstellung von Lactylderivaten des Methylanilins, Aethylanilins, p-Anisidins und p-Phenetidins; Einwirkung von Natriumäthylat auf Carbodiphenylimid; Nichtexistenz stereoisomerer Carbodiphenylimide; Phenylimidokohlensäureäther 1584
Phenylimidokohlensäureester 1585, 1586
Abänderung der Methode von Baumann-Schotten; Phenylmethyldithiobiuret und Phenylmethylthiuret 1587
Condensation des Phenylmethyldithiobiurets mit Aldehyden und Ketonen 1588, 1589
Benzylchlorid als Entschwefelungsmittel; Abkömmlinge des Cyanamids 1590
Abkömmlinge des α-Naphtylamins 1591
Säureabkömmlinge des α-Naphtylamins 1592
Darstellung von α- und β-Naphtylglycin; gemischte Amidine und Tautomerie 1593, 1594
Ueber Tautomerie 1595

Diamine.

Darstellung von methylirten Diaminen; Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen durch Einwirkung von Schwefel auf acetylirte aromatische Diamine 1596

Seite

Darstellung von o-Phenylendiamin; Einwirkung von o-Oxybenzylalkohol auf aromatische Diamine; Benzolsulfamide und gemischte secundäre Amine 1597
Darstellung von m-Phenylendiamindisulfosäure; Darstellung von p-Phenylendiamin durch Reduction von Amidoazobenzol 1598
Umlagerung von Hydrazinen in p-Diamine; phenylirte Aethylendiamine; Darstellung von Amidotolylphenylamin und dessen Homologen; Darstellung von m-Oxyphenyl-p amido-o-toluidin . . 1599
Einwirkung von Thionylanilin auf die drei isomeren Xylylendiamine; Darstellung von Naphtylendiaminsulfosäuren; Darstellung von zweifach substituirten $\alpha_1 \beta_2$-Naphtylendiaminen bezw. deren Sulfosäuren 1600
Neue Darstellung von Diphenylmethanderivaten und ihre Ueberführung in Farbstoffe; Darstellung einer Thiobase des Diamidodiphenylmethans 1601

Benzidingruppe.

Darstellung von Dichlortolidin 1601
Darstellung eines gelben basischen Farbstoffs; Synthesen mittelst Chlorjod 1602

Phenole.

Phenole mit 1 At. Sauerstoff.

Beziehungen zwischen dem kryoskopischen Verhalten der Phenole und ihrer Constitution; Gewinnung von reinen Phenolen aus Gemengen 1603
Färbevermögen der Phenole für Eisenbeizen 1604
Verhalten der hydroxylirten Benzole zu den niederen Pilzen; Darstellung von Oxy-i-butyrylphenolen; Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf aromatische Aether 1605
Einwirkung von Chlorphosphor auf Phenole 1606
Einwirkung von Brom auf salicylsaures und benzoësaures Phenyl, benzoësaures o-, m- und p-Kresyl und benzoësaures Guajacol . . 1607
Aufbewahrung von Carbolsäure in Aluminiumgefäfsen 1608
Lösung von Phenol durch Aluminium; Einwirkung von Phenol auf Mercurojodid; Einwirkung des Phosphortri- und -pentachlorids auf die halogenisirten Phenole 1609
Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Trihalogenphenole 1610
Einwirkung von Säurechloriden auf das α-Hexachlorphenol in Gegenwart von Aluminiumchlorid; Bildung von Estern des Pentachlorphenols 1611
Einwirkung von Aluminiumchlorid auf α-Hexachlorphenol 1612
Drei Octochlorphenole (Trichloride des Pentachlorcyklohexanons) . . 1613
Darstellung von neutralen, die Schleimhäute nicht angreifenden Stoffen aus phenolartigen Körpern; Darstellung von Tribromphenolwismuth; Pikrinsäure 1614

Seite

Darstellung von Pentanitrophenyläther; Thioderivate der Phenole . . 1615
Einwirkung der Bromderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe auf die Bleimercaptide 1616
Aromatische Sulfide 1617, 1618
Einige Selenderivate des Anisols und Phenetols 1619
Einige schwefel-, selen- und tellurhaltige Ditolylverbindungen . . . 1620
Darstellung von m-Kresol 1621
Abnormes Tribromderivat des Pseudocumenols 1622
Umsetzungen des Dibrompseudocumenolbroms 1623
Abnormes Tribromderivat des Pseudocumenols 1624
Eigenschaften und Derivate von Dibrompseudocumenol 1625, 1626
Abnormes Tribromderivat des Pseudocumenols 1627
Derivate von Dibrompseudocumenolbrom 1628
Darstellung des o-Isopropylphenols und des m-Propylphenols von Jacobsen 1629
Verbindungen der Carvacrol- und Thymolreihe 1630
Amidocarvacrol, Amidothymol 1631
Nitroamidothymol und Nitroamidocarvacrol 1632
Bromderivate des p-Isobutylphenols; Einwirkung von Säurechloriden auf den Methyläther des p-Isobutylphenols; Identität von Liebermann's Isoamylphenol mit Tertiäramylphenol 1633
Einwirkung von Brom auf Anethol 1634, 1635
Oxydation von Anetholdibromid 1636
Darstellung von Amidophenolderivaten durch elektrolytische Reduction 1637
Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Nitrosophenole 1638
Darstellung von Amidophenolen aus Nitrosophenolen 1639
Darstellung von alkylirten m-Amidophenolen; Farbstoffe aus Diäthyl-m-amidophenol und Monocarbonsäuren 1640
Darstellung von p-Amidophenol durch Reduction von p-Dioxyazobenzol; Darstellung von p-Amidophenolderivaten; Färben von Haaren und Federn; Darstellung von Amidophenol- und Amidokresolsulfosäuren 1641
Darstellung von m-Amidophenoldisulfosäure aus Resorcindisulfosäure; Darstellung von p-Acetyläthylamidophenyläthylcarbonat 1642
Phenetidinderivate 1643
Darstellung von Di-p-phenetidyloxamid; Darstellung von Benzylphenetidin; Darstellung von p-Phenetolcarbamid bezw. p-Anisolcarbamid 1644
Darstellung von Phenoxacet-p-amidophenolderivaten; Hypnoacetin . 1645
Darstellung von m-Oxydiphenylaminderivaten aus Dehydrothiotoluidin bezw. Primulin und Resorcin; Darstellung von Aethenyl-p-diäthoxydiphenylamidin 1646
Umwandlung des Triamidophenols in 1, 2, 3, 5-Phentetrol . . . 1647, 1648
Acetylproducte des Triamidophenols 1649
Darstellung von Nitrosodimethylamidokresol 1650
Amidirte Benzenylamidophenole 1651
o-Kresolphenylamin 1652

Naphtol.

Seite

Naphtolreactionen 1652
Isomere Naphtalinderivate 1653
Umwandlungsproducte des 2-Aceto-1-naphtols 1654
Darstellung von Naphtolmonosulfonsäure 1655
Substitutionsproducte der Carbonate und Phosphate von α- und β-Naphtol, sowie Darstellung von Chlornaphtol-1,4 und Bromnaphtol-1,4 1656
1,4-Chlornaphtol, Sulfo-α-naphtylphosphat 1657
β-Aethoxynaphtalinsulfonsäure, die Unterbrechung isomerer Umwandlung in einem Zwischenstadium 1658
β-Meth- und Aethoxynaphtalinsulfosäuren und Derivate 1659
Darstellung von α_1-Naphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure und von α_1-Naphtol-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure; Darstellung von α_1-Naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure . 1660
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure; Darstellung von Perichlornaphtoldisulfosäure; Darstellung eines Beizenfarbstoffs; Thioderivate des β-Naphtols; Darstellung von β_1-Naphtol-α_2-sulfosäure 1661
Darstellung von β-Naphtolsulfosäuren; Benzal-β-dinaphtyloxyd; Einwirkung von Jodoform auf β-Naphtol im Sonnenlichte 1662
Das Dimethylnaphtol 1663
Constitution des Dimethylnaphtols aus den Santoninsäuren 1664
Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure 1665
Darstellung von α_1-Amido-α_4-naphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure; Darstellung von Amidonaphtolsulfosäuren; Darstellung einer β-Amidonaphtoldisulfosäure 1666
Trennung zweier aus α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure erhältlichen Amidonaphtolsulfosäuren; Darstellung von β_1-Phenylamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure 1667

Phenole mit zwei und mehr Atomen Sauerstoff.

Spaltung und Synthese des Dihydroresorcins 1667
Methylcarbonate einiger mehrwerthiger Phenole; zur Charakteristik des Brenzcatechins und Guajacols 1668
Darstellung von Brenzcatechin 1669
Darstellung von höheren Homologen des Brenzcatechins; Einwirkung von Halogenen am Brenzcatechin 1670
Darstellung von Alkalisalzen der Brenzcatechindisulfosäure; Darstellung von Guajacol aus Veratrol; Darstellung von Guajacoläthylenäther 1671
Chemie des Kreosots; neues locales Anästheticum, das Guajacol; das Veratrol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen . 1672
Einwirkung von Chlorzink auf Resorcin 1673
Ueber Triresorcin 1674
Acetyl-, Bromderivate von Triresorcin 1675
Darstellung von Hydrochinon und seinen Homologen; thermochemische Untersuchungen über das Orcin 1676
Nitrotoluhydrochinon; Synthese des Methyleugenols, Constitution des Eugenols 1677

Seite
Derivate des Isoeugenols 1678
Eugenolderivate 1679
Bromeugenolmethyläther und -dibromide 1680
Eugenolderivate 1681
Einwirkung der salpetrigen Säure auf Safrol 1682
Umwandlungsproducte des Safrol-β-nitrosits 1683, 1684
Pharmakologie der Safrolgruppe; Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-Sulfosäure 1685
Darstellung von $\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure; Darstellung eines Gemisches zweier Dioxynaphtalindisulfosäuren; Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure 1686
2, 3-Dioxyanthracen 1687
Pyrogallussäure; Darstellung von $\alpha_1\alpha_4\beta_2$-Trioxynaphtalin-β_3-sulfosäure 1688
Krystallform vier neuer organischer Verbindungen; das Ozobenzol, das Ozotoluol 1689

Alkohole.

p-Aminobenzylalkohol 1690
Darstellung von p-Amidobenzylalkohol; Cholesterin 1691
Vernix caseosa; Cholesterine der Kryptogamen; Oxydationsproducte des Tetramethyldiamidobenzhydrols 1692
Unbeständigkeit des Tetramethyldiamidobenzhydrols; Darstellung von Säurederivaten von m-Amidoalkyldiamidobenzhydrolen; Darstellung von $\alpha_1\alpha_1$-Diamido-$\alpha_2\alpha_2$-dinaphtylmethan-$\beta_2\beta_2$-disulfosäure; Darstellung von Leukobasen der Triphenyl- bezw. Diphenylmethanreihe aus Auraminen 1693
Darstellung gelber bis brauner, phosphinähnlicher Farbstoffe aus substituirten Auraminen; neue Bildungs- und Darstellungsweisen von Triphenylcarbinol 1694
Siedepunktserhöhung wässeriger Triphenylmethanfarbstofflösungen; Constitution der Fuchsine 1695
Constitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe 1696
Constitution der gefärbten Rosanilinbasen; Chemie des Corallins und Fuchsins 1697
Sulfosäuren der Triphenylmethanfarbstoffe. 1698
Basische Eigenschaften der Rosanilinfarbstoffe und ihrer Sulfosäuren; Parallelismus der Functionen beim Rosanilin und seinen Sulfosäuren; die Fuchsine Salze oder Ester? 1699
Saures Fuchsin; Ammoniumverbindungen des Hexamethyltriamidotriphenylmethans, seines Carbinols und seiner gemischten Aether 1700
Hexamethyltriamidotriphenylmethancarbinol 1701
Sulfurirte Farbstoffe der Triphenylmethanreihe; Patentblaugruppe; Reduction des Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethans; Constitution des Jodgrüns 1702
Darstellung grünblauer Beizenfarbstoffe aus Tetralkyldiamidobenzhydrolen; Darstellung von Diphenylnaphtylmethanfarbstoffsulfosäuren; Darstellung von Farbstoffen der Rosanilingruppe 1703

Seite

Darstellung blauer basischer Farbstoffe der Rosanilingruppe; Darstellung grüner basischer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe; Darstellung grüner bis blauer Farbstoffsulfosäuren der Diphenylnaphtyl- und Triphenylmethanreihe 1704
Darstellung von Oxyleukobasen der Triphenylmethanreihe 1705

Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Darstellung von Hexahydrobenzoësäure und von Derivaten derselben 1705
Cis- und trans-Hexahydro-o-toluylsäure 1706
Gesetz der Esterbildung aromatischer substituirter Säuren . 1707 bis 1719
Sterische Hinderung chemischer Reactionen 1720
Zur Esterbildung aromatischer Säuren 1721
Esterificirung durch alkoholische Salzsäure; Darstellung der Ester . 1722
Esterbildung bei aromatischen Amidosäuren 1723, 1724
Substituirte Benzoylchloride 1725
Beständigkeit substituirter Benzoylchloride . . . . 1726 bis 1728
Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige Säuren und Aether . . 1729
Einwirkung von Phenylcyanat auf Campholsäure, Campholcarbonsäure und die Phtalsäuren 1730
Azide substituirter Benzoësäuren 1731
o- und p-Nitrobenzazid, Oxybenzhydrazide 1732
Oxybenzazide, m-Amidobenzhydrazid 1733
Darstellung von Benzoësäure bezw. Benzaldehyd aus Benzotrichlorid bezw. Benzalchlorid; Bildungswärmen von Benzoylchlorid und Toluylchlorid 1734
Synthesen mittelst Natramidverbindungen; Benzazid und einige Säureazide der Fettreihe 1735
Umsetzungen von Benzazid 1736
Hydrazid und Azid der Hippursäure 1737
Umwandlungsproducte von Hippurhydrazid 1738
Darstellung und Eigenschaften von Hippurazid 1739
Umwandlungsproducte von Hippurazid 1740, 1741
Synthesen einiger aromatischer Nitrile 1742
Diorthosubstituirte Benzoësäuren 1743
Diagnose der o-substituirten aromatischen Säuren durch die Jodosoreaction 1744
Die drei Mononitrobenzhydrazide 1745
Umwandlungsproducte von Nitrobenzhydraziden 1746
Reduction des o-Nitrobenzonitrils 1747, 1748
Reductionsproducte des o-Nitrobenzonitrils 1749
o-Azoxylbenzonitril, o-Amidobenzonitril 1750
Kyaphenin und einige substituirte Benzonitrile 1751
Umwandlungsproducte von Nitrobenzonitrilen 1752
Ursache der Farbenerscheinungen, welche 1, 3, 5-Dinitrobenzoësäure mit Alkalien giebt 1753
Einwirkung von Alkali auf Dinitrobenzoësäure 1754
Dinitrobenzoësäuren 1755

Seite

Verwendung von Trinitrobenzoësäure bezw. deren Salzen zur Darstellung von Sprengstoffen; die beiden isomeren Chloride der o-Sulfobenzoësäure 1756
Einwirkung des Anilins und der Toluidine auf o-Sulfobenzoësäure und ihre Chloride 1757
Anilin- und Toluidinsalze der o-Sulfobenzoësäure 1758
Anilide, Anil, Anilsäure der o-Sulfobenzoësäure 1759
Einwirkung von Anilin auf die Chloride der o-Sulfobenzoësäure . . 1760
Anilide der o-Sulfobenzoësäure 1761
Trennung der beiden Chloride der o-Sulfobenzoësäure 1762
Umwandlungen der isomeren o-Sulfobenzoësäurechloride 1763
o-Benzoësulfinid; Darstellung von Benzoësäuresulfinid (Saccharin); Verhalten des Saccharins zu den verschiedenen Enzymen . . . 1764
Conservirende Wirkung der Saccharinsorten; Sulfo-p-brombenzoësäuredichlorid 1765
Jodirte und jodosirte Benzolsulfosäuren 1766
p- und m-Jodbenzolsulfosäure 1767
o-Jod-, o-Jodoso-benzolsulfosäure 1768
Darstellung von o-Nitro-p-benzoësulfosäure; Phtaleïnsulfon und einige verwandte Verbindungen; von der o-Sulfo-p-toluylsäure sich ableitende Phtaleïnsulfone 1769
Ueber einige aromatische Säuren und die Isomerie in der aromatischen Reihe 1770
Empfindliche Reactionen der Amidobenzoësäuren 1771
Thionylverbindungen einiger aromatischer Amidosäureester 1772
Thionylnitroamidobenzoësäureester 1773
Thionylamidotoluylsäureester, Thionylamidoanissäureester 1774
Einige Derivate des Anthranils 1775
Diamidobenzoësäuren 1776
Einwirkung des fein vertheilten Silbers auf Phenylbromessigsäureester 1777
Phenylbromessigester, Diphenylbernsteinsäureester 1778
Darstellung von o-Toluylsäure aus Naphtalin-m-disulfosäure oder Naphtol- bezw. Naphtylamin-m-sulfosäure 1779
Derivate des Benzylamins; ein Isomeres des Zimmtsäuredichlorids . 1780
Isomere Zimmtsäuredichloride 1781, 1782
Krystallform von Zimmtsäuredibromid und Zimmtsäurechloriden . . 1783
Tetramethylbenzoësäuren 1784
Verseifbarkeit aromatischer Nitrile 1785
Darstellung von Nitrodurolcarbonsäurenitril 1786
Zur Geschichte der isomeren Bromzimmtsäuren und Zimmtsäuren . 1787
Constitution der Phenylmonobromacrylsäuren 1788
Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf organische Aminosäuren 1789
m- und p-Phenylureïdozimmtsäure 1790
p-Phenylureïdobenzolsulfosäure, Phenylmethylureïdoessigsäure 1791
Identität der Abietinsäure mit einem der Isomeren der Sylvinsäure; einige p-substituirte α-Naphtoësäuren 1792
1,4-Nitronaphtoësäure, 1,4-Amidonaphtoësäure 1793
2,3-Amidonaphtoësäure 1794

Seite
Salze und Umwandlungen von 2,3-Amidonaphtoësäure 1795
Phenylnitrozimmtsäuren und ihre Stereoisomeren 1796, 1797
Salze der stereoisomeren Phenylnitrozimmtsäuren 1798
Krystallform einiger Phenylnitrozimmtsäuren . . . . 1799 bis 1803

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Reduction der Phenolcarbonsäuren 1804
Reduction der Salicylsäure 1805
Reduction der Aethylsalicylsäure und der Guajacolcarbonsäure . . . 1806
Reduction der β-Oxynaphtoësäuren 1807, 1808
Darstellung hexahydrirter m-Oxycarbonsäuren der Benzolreihe; Darstellung aromatischer Oxycarbonsäuren; Darstellung von Salicylsäure; über die Salicylsäure in Radix Senegae und über Salicylsäure-Methyläther und Salicylsäure in der Wurzel von Polygala virginiana 1809
Darstellung von Aluminiumsalicylat; Darstellung von wasserlöslichem Aluminium-Ammoniumsalicylat; Wismuthoxysalicylat; Wismuthsalicylate 1810
Darstellung eines Doppelsalzes aus milchsaurem und salicylsaurem Natrium; künstliches Wintergrünöl 1811
Salythymol oder salicylsaurer Thymolester; Darstellung von Salicylsäurelactylamidophenylester; Darstellung von Amidophenolcarbonsäureestern durch elektrolytische Reduction von Nitrocarbonsäureestern der Benzolreihe; Condensation von Mandelsäure mit Phenolen 1812
Darstellung von Oxytoluylsäure aus β-Naphtylamindisulfosäure; Darstellung von Oxytoluylsäure aus β-Naphtoldisulfosäure G bezw. Dioxynaphtalinsulfosäure G 1813
Phenyl-α-amidomilchsäure 1814
Reductionsproducte des Phenylbutyrolactons und der Phenylparaconsäure 1815, 1816
Einwirkung von Natriumäthylat auf Phenylbutyrolacton 1817
Diphenyloxetoncarbonsäure aus Diphenyldibutolacton 1818
Condensation von o-Phtalaldehydsäure mit Dimethylanilin 1819
Nitrophenylglycidsäuren 1820, 1821
Darstellung von o-Nitro-m-bromphenylglycidsäure 1822, 1823
Eigenschaften von o-Nitrobromphenylglycidsäure 1824
o-Nitro-m-bromphenyl-β-milchsäure 1825
Isomerie der Formylphenylessigester 1826, 1827
Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren; die sogenannte Phenyloxycrotonsäure 1828
Synthesen mittelst Cyanessigsäureäther 1829
Zersetzungsproducte und Anhydride des Santonigsäureäthers 1830
Benzylderivate der santonigen Säuren und der Desmotroposantonine 1831
Structur der santonigen Säure 1832
Alkyl-l-santonige Säuren 1833

Seite

Disantonige Säure; Umwandlung der desmotropsantonigen Säure in l-santonige Säure . . . 1834
Santonige Säuren; Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzalacetessigester . . . 1835
Krystallform des β-Cuminuramidocrotonäthers . . . 1836
Constitution der β-Naphtolcarbonsäure . . . 1837
Zur Constitutionsfrage der 2, 3-Oxynaphtoësäure und ihrer Derivate . 1838
Diphenylmethylolid (Lacton der o-Oxydiphenyl-o-carbonsäure) . . . 1839
Oxydiphenylcarbonsäure, Diphenylmethylolid . . . 1840, 1841
2, 6- und 2, 4'-Oxydiphenylcarbonsäure . . . 1842
Eine Gesetzmäfsigkeit bei der Spaltung aromatischer Ketonsäuren . 1843
p-Toluyl-o-benzoësäure und Benzophenondicarbonsäure; Umwandlung von Benzalacetophenon in α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure . . . 1844
α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure . . . 1845

Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Neue Bildungsweise der Veratrumsäure aus Hemipinsäure . . . 1846
Einwirkung von Jodäthyl auf β-resorcylsaures Kalium . . . 1847
Derivate der β-Resorcylsäure . . . 1848
Alkylderivate der β - Resorcylsäure . . . 1849
Darstellung von Hydrochinoncarbonsäure . . . 1850
Santonsäure und ihre Derivate . . . 1851
Metasantonsäure, Isosantonsäure . . . 1852
Krystallform einiger Santoninderivate; Darstellung beizenfärbender Triphenylmethanfarbstoffe aus Aldehydo - o - oxycarbonsäuren; Phtalylchlorid und Phtalid . . . 1853
Diphenylyl-o-phtalid; Darstellung von Thymolphtalid . . . 1854
Bildungsweise des Diphtalyls; Einwirkung von Phtalylchlorid auf die Nitraniline . . . 1855
Einwirkung des Hydroxylamins auf Phtalsäure-Methyläther . . . 1856
Phtaleïne . . . 1857
Constitution der Phtaleïne . . . 1858, 1859
Constitution des Fluoresceïns . . . 1860
Fluoresceïnäthyläther . . . 1861
Fluorescindiäthyläther, Triäthylfluorescin . . . 1862
Studien in der Phtaleïngruppe . . . 1863
Imidohydrochinonphtaleïn; Hydrochinonphtaleïndibenzoat . . . 1864
Derivate des Phenolphtaleïns . . . 1865
Einwirkung von Jod auf Phenolphtaleïn . . . 1866
Salze des Tetrajodphenolphtaleïns . . . 1867
Constitution des Fluoresceïns und des Eosins . . . 1868, 1869
Constitution des Fluoresceïns . . . 1870
Fluoresceïnäther . . . 1871
Anilid des Fluoresceïnmethyläthers . . . 1872
Phtaleïnschmelze; Isophenolphtaleïn und Allofluoresceïn . . . 1873
Allofluoresceïn . . . 1874

Seite

Darstellung von Nitrorosaminen; Darstellung von Farbstoffen aus Phtalsäure-Rhodaminen und primären aromatischen Basen . . . 1875
Darstellung neuer Farbstoffe aus der Rhodaminreihe; Darstellung von Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid; Darstellung von Farbstoffen aus Phtalsäure-Rhodaminen und substituirten aromatischen Basen 1876
Darstellung eines Rhodaminfarbstoffes aus m-Oxydiphenylaminsulfosäure; Ueberführung der Rhodamine zweibasischer o-Carbonsäuren in stickstoffreichere Farbstoffe; Darstellung von Farbstoffen der Rhodamingruppe mittelst Chloralhydrat 1877
Jod- und Jodosoisophtalsäure 1878, 1879
Synthesen mit Phenylmalonsäureester 1880
Trinitrophenylmalonsäureester 1881
Oxydationsproducte des Isodurols; Addition von Anilin und Phenylhydrazin an Benzalmalonsäureester 1882
Additionen von aromatischen Basen an Benzal- und Furfuralmalonsäureester 1883, 1884
1, 2-Dioxy-3-naphtoësäure 1885, 1886
Umwandlungsproducte von 1, 2-Dioxy-3-naphtoësäure 1887
Cinnamylidenmalonsäure und die stereoisomeren Cinnamylidenessigsäuren 1888
Umlagerung von Allocinnamylidenessigsäure 1889
Derivate der Naphtalsäure 1890
Salze, Imide der Naphtalsäure 1891
Phenolnaphtaleïn 1892
Diphenacylessigsäure und ihre Reductionsproducte 1893
Ein bromhaltiges Nebenproduct von der Darstellung der Diphenacylessigsäure aus Bromacetophenon 1894
α- und β-Isatropasäure 1895

Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

Ueber Airol 1896
Darstellung von Wismuthoxyjodidgallat; Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Gallussäure; Fixirung von Tannin und Gallussäure au. Seide 1897
Optisches Verhalten der Gerbsäure; optisches Verhalten und chemische Constitution des Tannins 1898
Studien über Tannin 1899
Darstellung von alkalilöslichen Acetylverbindungen der Gallussäureanhydride; Isocumarincarbonsäure 1900
Darstellung der Phtalonsäure durch Oxydation von Naphtalin mittelst Permanganaten 1901

Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff.

Ueber die Hemipinsäure und die Esterbildung 1901, 1902
Hemipinmethylestersäure 1903
Hemipinäthylestersäure 1904
Hemipinpropylestersäure 1905

Seite

Estersäuren von Hemipinsäure 1906
Synthese des Fraxetins 1907
Esterbildung bei der Mellithsäure und den beiden Hydromellithsäuren; Darstellung der Mellithsäure 1908

Aldehyde.

Elektrolytische Reduction des Benzaldehyds; Einwirkung des Hydrazinhydrats auf das Cyanhydrin des Benzaldehyds; Oxime des Benzaldehyds und ihre Derivate 1909
Aldoximsalze; Benzyläther von Oximen 1910
Einwirkung von Halogenen und Thiophosgen auf Amidoxime . 1911, 1912
Derivate des Dimethylamidobenzaldehyds; Oxime des symmetrischen Trimethylbenzaldehyds 1913
Umwandlung von Mesitylaldoximen 1914
Darstellung von Oxyaldehyden der aromatischen Reihe; Darstellung eines Condensationsproductes aus Acetylamidophenylhydrazin und Salicylaldehyd 1915
Darstellung der Oxybenzylidenverbindungen der p-Amidophenylalkyläther; Condensation von p-Phenetidin und p-Anisidin mit Salicylaldehyd; neue Derivate des m-Oxybenzaldehyds 1916
p-Oxybenzaldehyd 1917
Brom- und Jodderivate von p-Oxybenzaldehyd 1918
Derivate des m-Dibrom-p-oxybenzaldehyds; Vorkommen des Orthocumaraldehydmethyläthers in Cassiaöl 1919
Darstellung von Dioxybenzaldehyden aus Oxybenzaldehyden 1920
Neue Vanillinsynthese; Darstellung von Vanillin 1921, 1922
Darstellung von Vanillin und seinen Homologen; Darstellung von Protocatechualdehyd-m-äthyläther und von anderen Protocatechualdehyd-m-alkyläthern 1923
Condensationsproducte des Piperonylacroleïns und über künstliche Piperine 1924, 1925
Aldehyd der Piperinsäure 1926

Ketone.

Hindernder Einflufs orthoständiger Methylgruppen auf die Bildung der Oxime 1927
Zweimalige Einführung der Acetylgruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe; Darstellung von Pinakonen durch Reduction aromatischer Ketone 1928
Dimethylketohexamethylen; Nachweis von Jonon und Iron 1929
Thioderivate der Ketone 1930
Thioacetophenon, Trithioacetophenon 1931
Anhydrotriacetophenondisulfid 1932
Einwirkung von Schwefelammonium auf Acetophenon 1933
Derivate des Benzoylcarbinols und des Diphenacyls 1934
Constitution des Resacetophenons 1935
Krystallform des Diäthylresacetophenons; über Esodiazoacetophenon 1936

Seite
Gewinnung einiger Ketone aus Propenylverbindungen 1937
Darstellung von Ketonen aus aromatischen Propenylverbindungen . . 1938
Heptotoluol und seine Derivate 1939
Dichlorbenzylidenaceton; Piperonylidenaceton 1940
β-Halogenketone 1941
Benzylidenacetophenonderivate 1942
Ueber einige Ketone 1943
m-Amidophenyltolylketon 1944
p-Nitrophenyltolylketon, p-Amidophenyltolylketon 1945
Oxyphenyltolylketon, m-Nitrophenylxylylketone 1946
Constitution des Maclurins und Phloretins 1947
Derivate von Maclurin 1948
Gefärbte aromatische Thioketone 1949
Thioketone aus Phenoläthern und Thiophosgen 1950
o-Bromphenylnaphtylketon 1951
Darstellung von trisubstituirten Diamidophenylnaphtylketonen; neues Reductionsproduct des Xanthons 1952
Synthetischer Versuch in der Gentisinreihe 1953
Einwirkung von Natriumäthylat auf Desoxybenzoin; Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoin und Desoxybenzoin 1954
Umwandlungsproducte von Benzoinhydrazin 1955
Hydrazone des Fluorenons und seiner Substitutionsproducte 1956
Fluorenon und Substitutionsproducte 1957
Oxydiphenylenketone und Oxydiphenylcarbonsäuren; Triphenyläthanon und Triphenyläthanalon 1958
Diphenylanthron 1959
Synthese von Benzol aus Zinkäthyl und Acetophenon; Krystallform des α-Isodypnopinakolins und des Destillationsproductes dieser Verbindung 1960

Diketone.

Diketohexamethylen aus Bernsteinsäure; β-m-Tolyl-α-γ-diketohydrinden 1961
Stereoisomere Osazone 1962
Condensationsvorgänge zwischen o-Toluidin und α-Diketonen, sowie α-Ketonsäureestern 1963
Einwirkung von 1, 2-Diketonen auf primäre Amine von der allgemeinen Formel $R_1CH_2NH_2$ 1964
Condensation von Benzil mit Malonsäureäthylester und mit Acetessigsäureäthyläther 1965

Tri- und Tetraketone.

Einwirkung des Oxaläthers auf Dibenzylketon 1965
Amid und Anilid des Oxalyldibenzylketons 1966
Acetyl- und Methylderivate von Oxalyldibenzylketon 1967
Isooxalyldibenzylketon 1968
Constitution von Oxalyldibenzylketon 1969
Reductionsproducte des Oxalyldiacetophenons 1970

Chinone.

Seite
Neue Reihe von chinolartigen Derivaten 1971
Einwirkung von Harnstoff auf Chinone 1972
Constitution des Phenochinons; Kaliumderivate des Chinons 1973
Einwirkung von Aetzkali und Kaliumäthylat auf Benzochinon; Kaliumderivate des Benzochinonperoxydes 1974
Constitution des Hexachlorphenols und des Chinons; Krystallformen der Natriumsalze der substituirten Anilsäuren 1975
Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Chloranil; Acetate, die sich von substituirten Chinonen ableiten 1976
Umwandlungsproducte von Dichlorphenoxychinon 1977, 1978
Nitrochinon; raumisomere Ester von Chinondioximen 1979
Einwirkung von o-Amidobenzoësäure auf Benzochinon; Derivate der Chinondi-o-amidobenzoësäure 1980
Einfache Darstellung des Trichlortoluchinons; Indophenol des α-Methylparaäthylphenols und ein neues Chinon, das p-Aethyltoluchinon 1981
Isopropylbenzochinon; p-Cymochinon; Krystallformen des Thymochinons und einiger seiner Derivate 1982
Zwei verschiedene Formen des Diacetylthymochinondioxims 1983
$\alpha\alpha$-Diketotetrahydronaphtylenoxyd 1984
Umwandlungsproducte von Diketotetrahydronaphtylenoxyd 1985
Oxynaphtochinonderivate 1986
Derivate der Jodnaphtalinsäure 1987
Jodamino-, Amino-Naphtochinon 1988
Naphtazarin 1989
Chlornaphtazarine und Umwandlungsproducte 1990, 1991
Naphtazarin; Naphtazarin aus d-Tetranitronaphtalin 1992
Darstellung von Naphtazarin aus $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin; Darstellung grüner Beizenfarbstoffe 1993
Darstellung von Di-β-naphtochinonoxyd und Hydraten desselben; Farbstoff aus Lomatia ilicifolia und Lomatia lungifolia 1994
$\beta\beta$-Dinaphtyl und seine Chinone 1995
Oxydation des Anthrachinons 1996
Synthese des Alizarins aus Hemipinsäure; Sublimirung von Alizarin; Synthese von Chinizarin und Hystazarin 1997
Farbstoffe und andere Bestandtheile der Chay-Wurzel 1998
Darstellung von Nitroamidoanthrachinon; Darstellung von beizenfärbenden Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon durch Einwirkung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure 1999
Darstellung von beizenfärbenden Farbstoffen aus nitrirtem Anthrachinon; Hydroxylirung von Anthrachinon durch Einwirkung von Schwefelsäure bei Gegenwart von salpetriger Säure und Borsäure 2000
Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus Nitro- und Amidoanthrachinonderivaten und aus Dinitroanthrachinon; Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivate mittelst Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure 2001

Seite
Darstellung blauer beizenfärbender Anthrachinon-Farbstoffe 2002
Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivate; Einführung von Hydroxylgruppen in die Anthrachinonchinoline mittelst Borsäure; Darstellung von trockenem Alizarin in Stücken 2003
Darstellung von halogensubstituirten Alizarinfarbstoffen; Darstellung eines Oxydationsproductes des Bromalizarins und eines Schwefelsäureäthers desselben 2004
Darstellung eines beizenfärbenden Oxyanthrachinonfarbstoffes; Darstellung von α-Amidoalizarinsulfosäure 2005
Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Alizarinreihe; Darstellung einer Amidosulfosäure des Alizarinbordeaux 2006
Darstellung der β-Anthrachinoncarbonsäure; Darstellung von Beizenfarbstoffen durch Reduction von Dinitroanthrachryson; Darstellung eines braunschwarzen Küpenfarbstoffes aus Anthrachryson 2007
Darstellung von Hexaoxyanthrachinon; Färben von Wolle mit Nitro-, Chlor- und Bromderivaten von Alizarinfarbstoffen; Chrysophansäure 2008
Chemie des Rhabarbers 2009
Chrysophanhydroanthron, Emodin, Rheïn 2010
Derivate des Anthrachinons; Constitution des β-Anthrachinons . . . 2011
1, 2-Amidooxyanthrachinon (Alizarinamid) 2012

Organische Chemie.

Allgemeines.

R. Lespieau. Versuch einer Nomenclatur von Stereoisomeren [1]). — Im Anschlufs an die Beschlüsse des Genfer Congresses [2]) wird vorgeschlagen, stereoisomere Verbindungen in der Bezeichnung dadurch zu unterscheiden, dafs die Stellung der einzelnen Gruppen in der Formel durch Zahlen angedeutet wird. Dabei soll von links nach rechts gezählt und sollen zuerst die Gruppen über, sammt denjenigen an den Endpunkten der Kette, dann diejenigen unter der Kette angeführt werden, beide getrennt durch ein Komma, z. B.

$$\begin{array}{cccccl}
 & \mathrm{OH} & \mathrm{H} & \mathrm{OH} & \mathrm{OH} & \\
 & | & | & | & | & \\
\mathrm{CHO}- & \mathrm{C}- & \mathrm{C}- & \mathrm{C}- & \mathrm{C}- & \mathrm{CH_2OH} = \textit{Hexanpentol-2456,3-al} = \textit{d-Glucose}, \\
 & | & | & | & | & \\
 & \mathrm{H} & \mathrm{OH} & \mathrm{H} & \mathrm{H} &
\end{array}$$

$$\begin{array}{cccccl}
 & \mathrm{OH} & \mathrm{OH} & \mathrm{H} & \mathrm{H} & \\
 & | & | & | & | & \\
\mathrm{CHO}- & \mathrm{C}- & \mathrm{C}- & \mathrm{C}- & \mathrm{C}- & \mathrm{CH_2OH} = \textit{Hexanpentol-236,45-al} - \textit{l-Mannose}, \\
 & | & | & | & | & \\
 & \mathrm{H} & \mathrm{H} & \mathrm{OH} & \mathrm{OH} &
\end{array}$$

$$\begin{array}{cccccl}
 & \mathrm{Br} & \mathrm{OH} & \mathrm{H} & \mathrm{Cl} & \\
 & | & | & | & | & \\
\mathrm{CHO}- & \mathrm{C}- & \mathrm{C}- & \mathrm{C}- & \mathrm{C}- & \mathrm{CH_2OH} = \textit{Hexanchlor-5-dibrom-2,4-diol-36-al.} \\
 & | & | & | & | & \\
 & \mathrm{H} & \mathrm{H} & \mathrm{Br} & \mathrm{H} &
\end{array}$$

Diese Art der Bezeichnung sei einfacher als ein ähnlicher, von E. Fischer [3]) in Bezug auf die Nomenclatur der Zuckerarten gemachter Vorschlag. *Fa.*

Ad. Claus. Zur sogenannten Tautomerie [4]). — Verfasser bezeichnet die verschiedenen Erklärungen der *Tautomerie* oder

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 105—108. — [2]) Ber. 26, 1595; JB. f. 1893, S. 602 f. — [3]) Ber. 27, 3189; JB. f. 1894, S. 1095. — [4]) J. pr. Chem. [2] 51, 338—343.

Desmotropie als gezwungen. Zu einer ganz einfachen Auffassung gelangt man, wenn man sich von der Hypothese, dafs die Ausgleichung der chemischen Affinität immer nur zwischen je zwei Elementaratomen stattfinde, emancipirt und annimmt, dafs unter bestimmten Umständen vier, vielleicht auch noch mehr Elementaratome ohne Ringschliefsung mittelst je einer Valenz an einen gemeinschaftlichen Centralpunkt gebunden sind [1]). Demnach wäre die Formel der *Cyansäure* nicht N≡C–OH und auch nicht O=C=NH, sondern

N

C—○—H

O

Für eine derartige centrale Bindung wird die Bezeichnung „*tautomere Bindung*" vorgeschlagen. Die Wasserstoffverbindungen existiren nur in einer Form, wird aber das Wasserstoffatom z. B. durch die Methylgruppe ersetzt, so kann diese viervalentige Centralbindung nicht bestehen, sie fällt in zwei einfache Bindungen aus einander und es entstehen, je nachdem die Methylgruppe mit dem Stickstoff- oder mit dem Sauerstoffatom in Verbindung bleibt, die *desmotropen Cyansäureester* $O=C=N-CH_3$ oder $N\equiv C-O-CH_3$. Als weitere Beispiele zur figürlichen Darstellung der obigen Anschauung wurden *Harnstoff*, *Thioharnstoff*, *Acetessigester*, *Carbostyril*, *Phloroglucin*, *Pyrazol*, *Nitroäthan* herangezogen. *Fa.*

Chr. Winther. Zur Theorie der Spaltungen der racemischen Formen [2]). — Im Anschlufs an die Untersuchungen von E. Fischer [3]) über den Einflufs der Configuration auf die Wirkung der Enzyme wurde zunächst für diejenigen racemischen Verbindungen, welche am asymmetrischen Kohlenstoffatom Wasserstoff und Hydroxyl haben, wie z. B. die *Aepfelsäure*, folgende Hypothese aufgestellt. Sowohl die racemischen als die activen Säuren bestehen aus *complexen Molekeln*, mit dem Unterschiede, dafs sich bei den ersteren Wasserstoff an Wasserstoff, Hydroxyl an Hydroxyl anlagert (*racemische Anziehung*), bei den letzteren dagegen Wasserstoff an Hydroxyl und umgekehrt (*conträre Anziehung*). Diese Anlagerungen werden durch besondere (*secundäre*) Anziehungen oder Kräfte bewerkstelligt und die Gröfse dieser

[1]) Vgl. die Claus'sche Benzolformel. — [2]) Ber. 28, 3000—3023. — [3]) Ber. 27, 2985, 3479; JB. f. 1894, S. 2330 ff.

Anziehungen ist derart bestimmt, dafs diejenige Anziehung die gröfste ist, durch welche eine zur Bildung complexer Molekeln am meisten befähigte Doppelmolekel entsteht. Diese Fähigkeit, complexe Molekeln zu bilden, hängt offenbar nahe mit der Configuration zusammen, andererseits findet sie ihren Ausdruck in der Löslichkeit. Die obige Hypothese gilt indessen nur für feste Körper, sowie für gesättigte und übersättigte, aber nicht für verdünnte Lösungen, bezw. nur für Spaltungen durch Krystallisation oder mit activen Basen, nicht für solche mit Organismen. Wenn z. B. die racemische Aepfelsäure sich nicht durch Krystallisation spalten läfst, so beruht dies darauf, dafs die racemischen Anziehungen gröfser sind als die conträren. Um eine Spaltung herbeizuführen, ist es nöthig, Energie zuzuführen, um dadurch die Gröfsenordnung der beiden secundären Kräfte umzukehren. Dies gilt für alle Körper, die unter den gegebenen Bedingungen als racemische Form am stabilsten sind, dagegen mufs bei denjenigen, welche als enantiomorphe Form am stabilsten sind, Energie abgeführt werden, um die Spaltung zu ermöglichen. Die zu- oder abzuführende Energie kann thermisch oder chemisch sein. Was die erstere Art anbelangt, so ändern sich wahrscheinlich die secundären Kräfte mit der Temperatur continuirlich und es giebt einen Punkt, bei welchem die racemische und die conträre Anziehung sich die Waage halten. Dieser Punkt entspricht der Umwandlungstemperatur. Was die chemische Energie betrifft, so übt natürlich die Art der aufser Wasserstoff und Hydroxyl am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Atome und Atomgruppen einen Einflufs aus auf die Gröfse und damit auf das gegenseitige Verhältnifs der conträren und racemischen Anziehungen. Wie, unter Heranziehung der gesammten einschlägigen Literatur, die obige Hypothese zu beweisen versucht wird, kann auszugsweise nicht wiedergegeben werden. Erwähnt sei nur noch, dafs die durch conträre Anziehungen bedingte Bindungsart *„Antibindung“* die auf racemischen Anziehungen beruhende *„partielle Racemie“* genannt wird. *Fa.*

A. Ladenburg. Ueber Racemie und über Wärmestörungen beim Vermischen von Flüssigkeiten [1]). — Gegenüber einer Einwendung von E. Fischer [2]) wurde wiederholt behauptet, dafs das synthetische inactive *Coniin*, trotzdem es flüssig, eine racemische Verbindung sei. E. Fischer habe übersehen, dafs beim Mischen von *l*- und *d-Coniin* trotz der Temperaturerniedrigung keine

[1]) Ber. 28, 1991—1995. — [2]) Daselbst, S. 1153, Fufsnote.

Aenderung des specifischen Gewichtes eintritt. Mit Hülfe eines besonders construirten *Thermostaten* wurde gezeigt, dafs beim Mischen von Flüssigkeiten, die chemisch nicht auf einander einwirken, deren specifische Gewichte nahezu gleich sind und die bei der Mischung keine oder nur eine unbedeutende Contraction zeigen, wie z. B. *Isobutylalkohol* und *Amylalkohol*, *Isobutylformiat* und *Isoamylformiat*, *Isobutylacetat* und *Normalpropylacetat*, *Xylol* und *Toluol*, *Metaxylol* und *Paraxylol*, *Buttersäure* und *Isobuttersäure* keine oder nur verschwindende Wärmetönungen entstehen. Liegen die specifischen Gewichte weiter aus einander und findet beim Mischen Contraction oder Ausdehnung statt (Beispiele: *Toluol* und *Benzol*, *Xylol* und *Benzol*, *Aether* und *Chloroform*), so werden die Wärmetönungen erheblicher. Beim Mischen von *d-* und *l-Limonen* wurde nur eine Temperaturerhöhung von + 0,04° constatirt, ein Beweis dafür, dafs das *Dipenten* als *i-Limonen* aufzufassen ist. *Fa.*

A. Ladenburg. Ueber molekulare Symmetrie und Asymmetrie [1]. — Es wurde darauf hingewiesen, dafs Körper existiren, welche keine Symmetrieebene besitzen und doch mit ihrem Spiegelbild identisch sind, z. B. einige *Diazipiperine* von der Formel PN.CO.CHR.NP.CO.CHR. Entsprechend der cis-trans-Isomerie können derartige Körper in zwei Formen auftreten, von denen keine eine Symmetrieebene besitzt, die also beide sich in zwei Isomere spalten lassen sollten, so dafs im Ganzen vier Isomere eines solchen Körpers zu erwarten wären. Andererseits hat die obige Formel zwei gleiche asymmetrische Kohlenstoffatome und sollte daher, wie die Weinsäure, nur in drei Isomeren auftreten, von denen zwei activ sind. Die Lösung dieses Widerspruches liegt in dem Satze, dafs auch Moleküle, die eine *Pseudosymmetrieebene* besitzen, mit ihrem Spiegelbilde identisch sind. Unter Pseudosymmetrieebene ist eine Ebene zu verstehen, die das Molekül derart in zwei Hälften theilt, dafs die eine Hälfte durch Drehung zum Spiegelbilde der anderen wird. *Fa.*

P. Groth. Ueber molekulare Symmetrie und Asymmetrie [2]. — Die Abhandlung von Ladenburg [3] wird abfällig kritisirt. Hauptsächlich sei der Name *Pseudosymmetrieebene* unpassend und bereits für eine andere Erscheinung vergeben. Was Ladenburg darunter verstehe, sei in der *physikalischen Krystallographie*, deren Studium dem Chemiker empfohlen wird, unter dem Namen *„Ebene*

---

[1] Ber. 28, 1995—1997. — [2] Daselbst, S. 2510—2511. — [3] Vgl. das vorangehende Referat.

der zusammengesetzten oder indirecten Symmetrie" schon länger bekannt. Das *Diazipiperazin* sei ein specieller Fall der zusammengesetzten Symmetrie, bei welchem das Gebilde ein sogenanntes „*Symmetriecentrum*" hat. *Fa.*

A. Ladenburg. Erwiderung [1]). — Der Ausdruck „*Symmmetriecentrum*" wurde acceptirt, im Uebrigen aber die Kritik Groth's [2]) zurückgewiesen. *Fa.*

E. Beckmann und G. Schliebs. Zur Kenntnifs der organischen Metallverbindungen [3]). — Im Anschlufs an eine Arbeit von Beckmann und Paul [4]) wurden die *Kalium-* und *Natriumverbindungen* von *Campher*, *Menthon*, *Desoxybenzoin*, *Acetophenon*, *Borneol*, *Menthol*, *Aethylalkohol*, *Acetessigester*, *Malonsäureester* nach der Siedemethode auf ihr Molekulargewicht geprüft. Da die sämmtlichen Verbindungen schwer rein darzustellen sind, so wurde in der Weise verfahren, dafs der Siedeapparat mit dem Lösungsmittel (Aether oder Benzol) beschickt, Natrium oder Kalium dazugegeben und alsdann der Siedepunkt festgestellt wurde. Hierauf wurde die Substanz in Pastillenform oder mit der Pipette eingeführt. In Folge der Abkühlung sinkt die Temperatur zunächst, um aber alsbald über den früheren Siedepunkt zu steigen. Bei der nunmehr eintretenden Reaction findet gewöhnlich ein Abfall der Temperatur statt, ein Zeichen, dafs mit dem Eintritt des Kaliums oder Natriums in die gelöste Substanz eine Verringerung der Molekülzahl Hand in Hand geht. Sobald die Temperatur constant wird, hat die Bildung der metallorganischen Verbindung ihr Ende erreicht. Die beobachtete Schlufstemperatur abzüglich der Siedetemperatur des Lösungsmittels liefert die Siedepunktserhöhung des Kalium- bezw. Natriumderivats und damit sein Molekulargewicht. Aufserdem wurde auch noch Natrium direct in siedenden Campher bezw. siedendes Menthon eingetragen. Folgendes waren die Resultate der umfangreichen Versuche: 1. Den *Kalium-* und *Natriumverbindungen* von *Campher*, *Menthon*, *Desoxybenzoin* und *Acetophenon* kommt in ätherischer oder Benzollösung ein erheblich — drei- bis viermal — gröfseres Molekulargewicht zu, als den einfachen Molekülen entspricht. 2. Dafs eine thatsächliche Lösung der besprochenen Verbindungen stattgefunden hat, ergiebt sich aus den Siedepunktserhöhungen der Lösungen von Natrium in Campher und Menthon. 3. Die Siedepunktserhöhung, welche Natrium in *Menthol* hervor-

---

[1]) Ber. 28, 3104—3105. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Ann. Chem. 289, 71—90. — [4]) JB. f. 1891, S. 1473 ff.

bringt, zeigt, dafs bimolekulares *Natriummentholat* entsteht. Natrium in *Aethyl-* und *Isopropylalkohol*, *Dimethylcarbinol*, *Phenol* u. s. w. giebt monomolekulare *Alkoholate*. Der Unterschied ist wieder auf verschiedene Dissociations- bezw. Associationsbestrebungen zurückzuführen. 4. *Natracetessigester* und *Natriummalonsäureester* besitzen in alkoholischer Lösung ebenfalls die einfache Molekulargröfse. 5. Natrium entwickelt in ätherischer Lösung aus *Acetessigester* und *Malonsäureester* die äquivalente Menge Wasserstoff vollständig, aus *Aceton* in ätherischer Lösung nur zum geringen Theil [1]. *Fa.*

C. Schall. Zu einem Referat [2]. — Verfasser verwahrt sich, unter Recapitulation schon früher [3] mitgetheilter Zahlen, gegen die Bemerkung [4], dafs seine *Methode der Dampfdichtebestimmung* [5] theilweise „allzu grofse Abweichungen“ zeige. *Fa.*

Berthelot und Rivals. Neue Untersuchungen über die thermochemischen Beziehungen zwischen Aldehyden, Alkoholen und Säuren [5]. — Die Untersuchungen wurden auf die Reihe der Salicyl-, Campholen- und Pyromucinsäure ausgedehnt. I. Reihe der Salicylsäure. 1. Die Bildungswärme des Saligenins, $C_7H_8O_2$, aus seinen Elementen beträgt 90,1 Cal. Die Bildungswärme ist geringer als die des isomeren, zweiwerthigen Phenols Orcin (111,4 Cal.). Einen ähnlichen Unterschied beobachtet man zwischen der Bildungswärme des Benzylalkohols (+ 40,8 Cal.) und der des ortho-Kresols (+ 56,3 Cal.). Para-Kresol giebt den Werth 55,7. Die Umwandlung einer Alkoholfunction in eine Phenolfunction verlangt also eine beträchtliche Wärmeentwickelung, entsprechend der Zunahme der Stabilität und dem ausgesprochenen Säurecharakter. 2. Salicylaldehyd, $C_7H_6O_2$, giebt eine Bildungswärme von 59,5 Cal. Die isomere Benzoësäure besitzt eine Bildungswärme von 94,2 Cal. Man beobachtet also beim Uebergang von der Aldehyd-Phenolfunction zur Säurefunction eine Wärmeentwickelung von 34,7 Cal. 3. Die Bildungswärme der Salicylsäure beträgt 132,1 Cal. Die Reduction des Aldehyds zum Alkohol findet statt nach der Gleichung: $C_7H_6O_2$ (flüssig) $+ H_2 = C_7H_8O_2$ (fest) .... + 30,6 Cal. II. Reihe der Pyromucinsäure. Diese Reihe ist interessant wegen ihrer Beziehungen zu den Pentosen. 1. Die Bildungswärme der Pyromucinsäure, $C_5H_4O_3$, wurde ge-

---

[1]) Vgl. Nef, Ann. Chem. **266**, 52; JB. f. 1891, S. 1646 ff; Freer, JB. f. 1891, S. 1485 f. Zur Bestimmung des entwickelten Wasserstoffs gaben Beckmann und Schliebs einen sehr einfachen *Apparat* an. — [2]) J. pr. Chem. [2] 51, 448. — [3]) JB. f. 1890, S. 108. — [4]) JB. f. 1890, S. 108. — [5]) Compt. rend. **120**, 1086—1095.

funden zu 115,7 Cal. Die Mucinsäure, $C_6H_{16}O_8$, weist nach Stohmann eine Bildungswärme von 115,6 auf. Hier zeigen sich also dieselben Beziehungen, wie bei den meisten pyrogenen Säuren. 2. Der Aldehyd, Furfurol, $C_5H_4O_2$, hat die Bildungswärme 49,7 Cal. Für die Bildung der Säure aus dem Aldehyd gilt folgende thermochemische Gleichung: $C_5H_4O_2$ (flüssig) + O = $C_5H_4O_3$ (fest) + 66 Cal. Die Lösung von Furfurol in dem 22fachen seines Gewichtes Wasser bei 6° entwickelt nur 0,13 Cal. III. Campherreihe. Die Bildungswärme für Borneol, $C_{10}H_{18}O$, beträgt 97,3 Cal., die des Aldehyds, Campher, 80,3. Man berechnet daraus:

$C_{10}H_{18}O + O = C_{10}H_{16}O + H_2O$ . . . . . + 52,0 Cal.
$C_{10}H_{16}O + H_2 = C_{10}H_{18}O$ . . . . + 17,0 „

Die beiden isomeren Campholensäuren, die krystallisirte und die flüssige, zeigen die Bildungswärmen 129,1 bezw. 131,7 Cal. Nach den erhaltenen Zahlen ergiebt sich für die Bildung der festen Säure aus dem Aldehyd (Campher) folgende Beziehung:

$C_{10}H_{16}O + O = C_{10}H_{16}O_2$ . . . . . . 48,8 Cal.
(flüssige Säure . . . . 51,4 „)

aus dem Alkohol (Borneol):

$C_{10}H_{18}O + O_2 = C_{10}H_{16}O_2 + H_2O$ . . 100,8 Cal.
(flüssige Säure . . . . 103,4 „)

Die Campholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$, entsteht durch Hydratation des Camphers unter dem Einfluſs von Alkalien. Es besteht folgende Gleichung: $C_{10}H_{16}O + H_2O = C_{10}H_{18}O_2$ . . . . + 5,5 Cal. Eine Tabelle bringt alle beobachteten Angaben über die Umwandlung der Aldehyde in Alkohole und in Säuren durch Reduction, Oxydation und Hydratation. Aus den Resultaten werden folgende Schlüsse gezogen: 1. Die Umwandlung eines Aldehyds in einen Alkohol durch Reduction entspricht einer Wärmeentwickelung von + 13 bis + 17 Cal. 2. Die Umwandlung eines Aldehyds in eine Säure durch Bindung eines Atoms Sauerstoff entspricht einer Wärmeentwickelung von + 60 bis + 68 Cal. 3. Beim Zerlegen der Oxydation eines Alkohols zu einer Säure in zwei Phasen findet man, daſs bei der ersten Phase die Oxydation eines Atoms Sauerstoff weniger Wärme entwickelt als in der zweiten Phase. *L. H.*

W. J. Jorissen und E. van de Stadt. Ueber die Bindungswärme des Krystallwassers von organischen Verbindungen [1]. — Es wird darauf hingewiesen, daſs die *Bindungswärme* des Krystall-

[1]) J. pr. Chem. [2] 51, 102—106.

wassers auch bestimmt werden kann als Differenz der *Verbrennungswärmen* von Hydrat und Anhydrid. Die Verbrennung wird mit Hülfe der Berthelot'schen Bombe oder der Mahler'schen Granate in einer mit Wasserdampf gesättigten Sauerstoffatmosphäre vorgenommen. Die Genauigkeit ist allerdings eine geringere, als wenn die obige Constante als Differenz der Lösungswärmen bestimmt wird. Als Beispiele dienten *Citronensäure*, *Traubensäure*, *Kreatin*, *Milchzucker*, *Oxalsäure*, *Raffinose*, wobei zum Theil auch die Resultate anderer Autoren verwerthet wurden. *Fa.*

Arthur Michael. Zur Schmelzpunktsbestimmung von hochschmelzenden und sogenannten unschmelzbaren organischen Verbindungen [1]). — Für zersetzliche oder sublimirbare Substanzen empfiehlt sich die Anwendung von zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen. Die Differenzen gegenüber offenen scheinen nicht lediglich durch den höheren Druck veranlafst zu werden. Ferner ist es oft von Vortheil, die Röhrchen in eine Flüssigkeit zu bringen, welche schon bis ziemlich nahe an den betreffenden Schmelzpunkt erhitzt ist und nach dem Eintauchen rasch weiter erhitzt wird. Für Temperaturen bis 300° wurde Schwefelsäure benutzt, sowie ein schon früher [2]) beschriebener Schmelzpunktapparat mit einer kleinen Abänderung. Für Temperaturen von 300 bis 400° kann *Paraffin* verwendet werden, für solche von 400 bis 450° ein Metallbad. Mit Hülfe der obigen Kunstgriffe wurden folgende Schmelzpunkte ermittelt: *Fumarsäure* 286 bis 287°; *Dibrombernsteinsäure* 255 bis 256°, bezw. 260 bis 261°; *Mellithsäure* 286 bis 288°; *Chloranilsäure* 283 bis 284°; *Asparagin* 226 bis 227°, bezw. 234 bis 235°; *Asparaginsäure* 270 bis 271°; *Theobromin* 329 bis 330°; *Oxamid* 417 bis 419°; *Indigblau* 390 bis 392°. Chlorammonium schmolz bei 450° noch nicht. *Fa.*

M. Philip. Technische Anwendung der Elektricität in der organischen Chemie [3]). — Die Arbeit enthält eine Uebersicht über alle die Verfahren, in denen die Elektrolyse Verwendung gefunden hat. *Op.*

Walther Löb. Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen [4]). — Die Arbeit enthält eine ausführliche Zusammenstellung aller der Arbeiten, welche die Elektrolyse oder Elektrosynthese organischer Verbindungen behandeln. *Op.*

---

[1]) Ber. 28, 1629—1633. — [2]) JB. f. 1893, S. 266. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 1, 41—42, 60—62. — [4]) Daselbst 2, 293—308.

A. Bernthsen und Eduard Buchner. Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie [1]. — Die vorliegende fünfte Auflage des Bernthsen'schen Lehrbuches ist nach Plan und Anlage des Ganzen gegen die früheren Auflagen unverändert geblieben; einzelne Theile dagegen haben Umarbeitungen erfahren, wie sie sich auf Grund neuerer Forschungsergebnisse als nothwendig erwiesen. Namentlich gilt dies von den Capiteln der hydrirten Benzolkohlenwasserstoffe, der Diazoverbindungen, der Phenylhydroxylamine, der Pyrazole, der Indamine, Induline, Safranine, der Terpene und Campher, von denen einige aus Gründen der Systematik eine andere Stelle in der Anordnung des Stoffes erhalten haben. Die internationale Nomenclatur hat gemäfs den Genfer Beschlüssen gleichfalls Aufnahme gefunden. *Kp.*

Verbindungen der Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe.

Berthelot. Ueber die Thermochemie der Kohlenwasserstoffe [2]. — Auf Grund der Resultate der von ihm und seinen Schülern früher ausgeführten Arbeiten, sowie der Resultate von Stohmann über die Bildungswärme der *Kohlenwasserstoffe* und ihrer Derivate wurde eine Reihe von allgemeineren Schlüssen gezogen. Besondere Beachtung fanden hierbei die Bildung der Kohlenwasserstoffe aus den Elementen, die Vereinigung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Wasserstoff, die gegenseitige Verbindung von Kohlenwasserstoffen (Polymerisation), die Substitutionen der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe und der aromatischen Reihe und die Vereinigung derselben mit verschiedenen Substanzen (Halogenen, Sauerstoff, Sauerstoff und Wasser, Oxysäuren, Halogenwasserstoffen). Diese umfangreiche Arbeit gestattet keinen kurzen Auszug. *Sd.*

R. Tervet. Destructive Destillation [3]. — Es wurde versucht, aus der Zusammensetzung der bei der Destillation von Kohlen u. s. w.

[1] Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, fünfte Auflage 1895. — [2] Ann. chim. phys. [7] 5, 493—567; vgl. auch JB. f. 1894, S. 739 f. — [3] Chem. Soc. Ind. J. 14, 1028—1030.

entstehenden Gase einen Rückschlufs auf die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials und die Art der destructiven Destillation selbst zu ziehen. *Sd.*

A. H. Gill und S. P. Hunt. Die Bestimmung von Methan und Wasserstoff durch Explosion [1]). — Durch eingehende und genau beschriebene Versuche wurde festgestellt, dafs man bei der obigen Bestimmung genauere Resultate erhält, wenn man die Verpuffung auf zweimal vornimmt, anstatt Luft Sauerstoff und als Absperrflüssigkeit nicht Wasser, sondern Quecksilber anwendet. Zur *Darstellung von reinem Methan* erwies sich das von Freyer und Meyer [2]) empfohlene Erhitzen von Natriumacetat mit Aetznatron und Kalk als nicht geeignet, das so erhaltene Gas enthielt viel Wasserstoff. Dagegen ergab die Elektrolyse einer methylalkoholischen Lösung von *Jodmethyl* ein chemisch reines Methan. *Fa.*

F. C. Phillips. Ueber die Möglichkeit des Vorkommens von Wasserstoff und Methan in der Atmosphäre [3]). — Im Anschlufs an eine frühere Arbeit [4]) wurde ausgeführt, dafs, welche Hypothese über die Entstehung des Naturgases und Erdöles auch die richtige sein mag, jedenfalls in Folge Zersetzung organischer Reste seit den ältesten Zeiten beträchtliche Mengen von *Wasserstoff* und *Methan* von der Erde in die Atmosphäre übergetreten sind. Zum Beweis dafür, dafs ein solcher Uebertritt noch heute stattfindet, wurden Gase aus verschiedenen *Sümpfen* untersucht und darin aufser Stickstoff und Kohlensäure auch Methan und bei tieferen Sümpfen auch Wasserstoff gefunden. Ein Gas, das aus dem Kiesgrunde eines *Flusses* beim Aufrühren entwich, enthielt über 93 Proc. Methan. Da nun Wasserstoff und Methan — auch durch Ozon — sehr schwer oxydirbar sind, so ist nicht anzunehmen, dafs sie aus der Atmosphäre wieder vollständig verschwinden. Dagegen wäre der Wasserstoff jedenfalls vorwiegend in den höheren Luftschichten zu suchen. Es wurde daher auf dem 7000 Fufs hohen *Mount Washington* die Luft auf Wasserstoff geprüft und zwar mit Hülfe von *Palladiumchlorid*, welches durch Reduction und Bildung von Salzsäure die geringsten Mengen Wasserstoff anzeigt. Die Versuche ergaben indessen ein negatives Resultat, und wurde daher ihre Wiederholung an noch höher gelegenen Punkten für wünschenswerth erklärt. *Fa.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 986—994. — [2]) JB. f. 1893, S. 231. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 801—809. — [4]) Ueber die Entstehung des Naturgases, JB. f. 1894, S. 740 ff.

G. Fletscher. Apparat zur Entdeckung schlagender Wetter in Kohlengruben[1]). — Der *Apparat* basirt auf der Thatsache, dafs ein durch den elektrischen Strom zum Rothglühen gebrachter Platindraht in einer Kohlenwasserstoffe enthaltenden Atmosphäre bedeutend heller glüht als in gewöhnlicher Luft. J. Grundig hat mit diesem Apparate Versuche ausgeführt, welche ergaben, dafs derselbe nicht immer verläfslich genug sei. *Sd.*

Brauckmann. Neue Sicherheitslampe für Bergleute[2]). — Die *Lampe* ist so construirt, dafs sie nur im geschlossenen Zustande angezündet werden kann und dafs sie beim Versuche, sie zu öffnen, sofort verlischt. *Sd.*

Dennstedt und Ahrens. Versuche mit Leuchtgas[3]). — Es wurden Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob der im *Leuchtgas* enthaltene *Schwefel* zu schwefliger Säure oder zu Schwefelsäure verbrenne. Das Resultat aller zahlreichen Versuche war folgendes: Die Menge der Schwefelsäure, die in der Flamme selbst gebildet wird, ist verhältnifsmäfsig gering; die gleichzeitig gebildete schweflige Säure wird aber, bevor sie durch die natürliche Ventilation abgeführt sein kann, in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft und dem bei der Verbrennung entstehenden Wasserdampf gleichfalls zu Schwefelsäure oxydirt. Diese wird in geschlossenen Räumen so gut wie vollständig zurückbleiben und die bekannten schädlichen Wirkungen ausüben; es ist damit der Nachweis geführt, dafs für die Herstellung eines schwefelfreien Leuchtgases nach Möglichkeit Sorge zu tragen ist. *Sd.*

Bueb. Benzolcarburation des Leuchtgases[4]). — In der Gasanstalt Dessau wurden Versuche im Grofsen mit dem in Destillationskokereien gewonnenen *Benzol* als Carburationsmittel *für Leuchtgas* ausgeführt. Diese Versuche ergaben, dafs zum genannten Zwecke 90 proc. Benzol einfach verdampft und der Dampf in die Gasleitung vor dem Gasometer eingeführt zu werden braucht. Zur Aufbesserung von 1 cbm Leuchtgas um ein Hefnerlicht waren 2 g 90 proc. Benzol verbraucht worden. Der Transport des so carburirten Leuchtgases durch eine 4 km lange Gasleitung ergab keine gröfsere Abnahme der Leuchtkraft, als dies bei dem nicht carburirten Gase der Fall war. *Sd.*

Alfred Friedeberg in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Leuchtgas aus Staubkohle. D. R.-P. Nr. 81954[5]). — Die

---

[1]) Dingl. pol. J. 295, 263. — [2]) Daselbst. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 337—338. — [4]) Daselbst, S. 622—623. — [5]) Patentbl. 16, 592.

Staubkohle wird in die Retorte durch eine an der oberen Decke angebrachte Zuführvorrichtung continuirlich eingebracht. Das staubförmig vertheilte Material vergast beim Passiren des heifsen Theils der Retorte momentan; der in der Hitze zusammenfrittende Koks fällt zu Boden. *Smdt.*

G. L. Thomas und Sydney Young. Normalhexan aus Petroleumäther [1]). — Durch sehr häufig wiederholte fractionirte Destillation und nach Entfernung der Benzole und Hexanaphtene mit Salpeter- und Schwefelsäure konnte aus Petroleumäther reines *Normalhexan* abgeschieden werden. *Sd.*

M. Richter in Hamburg. Verfahren zur Verhütung der Selbstentzündung flüssiger Kohlenwasserstoffe. D. R.-P. Nr. 83048 [2]). — Um die in chemischen Wäschereien vorkommenden, auf Reibungselektricität zurückzuführenden Selbstentzündungen flüssiger Kohlenwasserstoffe zu verhüten, wird denselben eine Auflösung wasserfreien fettsauren Salzes zugesetzt. Besonders wirksam ist die unter dem Namen „Antibenzinpyrin" verkaufte Lösung von ölsaurer Magnesia. Von der Seife genügen 0,01 bis 0,1 Proc.; ölsaure Thonerde und ölsaurer Kalk wirken schwächer. *Smdt.*

Henry Busse in Hannover. Verfahren zum Festmachen flüssiger Kohlenwasserstoffe. D. R.-P. Nr. 83632 [3]). — Die bis zum Siedepunkte erhitzten Kohlenwasserstoffe werden mit Saponin einerseits und mit Wasserstoffsuperoxyd, dem Superoxyd eines Alkalis oder einer alkalischen Erde oder mit Ozon andererseits behandelt. *Smdt.*

C. Engler und L. Jezioranski. Ein Beitrag zur Kenntnifs der elementaren Zusammensetzung der Erdöle [4]). — *Erdöle* von *Galizien*, *Sumatra*, *Baku (Bibi-Eibat)*, *Elsafs (Pechelbronn)* und *Amerika (Pennsylvanien)* wurden zunächst für sich analysirt, dann durch Destillation in drei Fractionen bis 150°, 150 bis 200° und über 200° zerlegt und diese Fractionen wiederum der Verbrennung unterworfen. Dabei zeigte sich, dafs mit steigendem Siedepunkt ganz allgemein der Gehalt an Kohlenstoff gegenüber demjenigen an Wasserstoff zunimmt, dafs also die hochsiedenden Fractionen in der Hauptsache aus *ungesättigten Kohlenwasserstoffen* bestehen, und zwar müssen dieselben nicht unerhebliche Mengen von Kohlenwasserstoffen enthalten, welche noch wasserstoffärmer sind als diejenigen der Aethylenreihe. Dementsprechend wurde

[1]) Chem. News 72, 277. — [2]) Patentbl. 16, 710. — [3]) Daselbst, S. 814. — [4]) Ber. 28, 2501—2505.

auch der über 200° siedende Antheil bei drei Rohölen nahezu vollständig von concentrirter Schwefelsäure absorbirt, bei dem von Sumatra und Pennsylvanien allerdings nur zu 36 bezw. 35 Proc. Da ferner schon die summarische Zusammensetzung der Rohöle mehr mit der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ übereinstimmt als mit $C_n H_{2n+2}$, so mufs der natürliche Bildungsprocefs unter erheblicher Wasserabspaltung vor sich gegangen sein, ähnlich wie die künstliche Darstellung von Petroleum aus Fetten [1]). Ob die Kohlenwasserstoffe mit höherer Atomzahl aus den niederatomigen durch Polymerisation, oder ob sie direct entstanden sind, ist noch unentschieden. Für die letztere Annahme spricht, dafs das künstliche Erdöl aus Thran schon Schmieröle enthält [2]). Letztere eignen sich zu Untersuchungen wie die vorstehende nicht, weil ihre Darstellung im Grofsbetrieb unter starker Dissociation vor sich geht. *Fa.*

C. F. Mabery. Zusammensetzung amerikanischer Schwefel-Petroleumsorten [3]). — Die *schwefelhaltigen Ohio-Petroleumöle* und *canadischen Oele* wurden untersucht und der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Das Rohöl von Ohio besafs ein spec. Gew. 0,838 bei 20° und enthielt 84,57 Proc. Kohlenstoff, 13,62 Proc. Wasserstoff und 0,72 Proc. Schwefel; die Bromabsorption des Rohöles betrug 10,19. In den einzelnen Fractionen wurden nachgewiesen: Pentan, Isopentan, Hexan, Isohexan, Heptan, Octan, Nonan, Benzol, Toluol, m- und p-Xylol, Hexahydrotoluol und Hexahydroisoxylol. Das canadische Rohöl besafs ein spec. Gew. 0,8821 bei 20° und enthielt 83,94 Proc. Kohlenstoff, 13,37 Proc. Wasserstoff und 0,98 bis 1,06 Proc. Schwefel; die Bromabsorption betrug 15,11. Die einzelnen Fractionen enthielten: Hexan, Isohexan, Heptan, Isoheptan, Octan, Nonan, Benzol, Toluol, m- und p-Xylol und Hexahydroisoxylol. *Sd.*

C. A. Lobry de Bruyn. Petroleumbildung aus Thran als Vorlesungsversuch [4]). — Es wurde mitgetheilt und durch Zeichnung erläutert, wie der bekannte Versuch Engler's [5]) in einen in ungefähr einer Viertelstunde ausführbaren Vorlesungsversuch umgeändert werden kann. *Fa.*

R. Zaloziecki. Der Einflufs der Temperatur auf den chemischen Naphtareinigungsprocefs [6]). — Es wurde der Satz aus-

[1]) Vgl. Engler, JB. f. 1888, S. 2839. — [2]) Vgl. Engler u. Singer, JB. f. 1893, S. 616. — [3]) J. Frankl. Inst. 139, 401—424; 140, 1—26; Amer. Chem. J. 17, 713—748. — [4]) Chemikerzeit. 19. 855. — [5]) JB. f. 1888, S. 2893. — [6]) Chemikerzeit. 19, 78, 265.

gesprochen, dafs die Qualität des gereinigten *Petroleums* eine um so bessere sei, je niedriger die *Temperatur* bei der *Schwefelsäurebehandlung* war. *Fa.*

Ignaz Zahler. Der Einflufs der Temperatur auf den chemischen Petroleumreinigungsprocefs [1]). — Der von Zaloziecki [2]) aufgestellte Satz ist in solcher Allgemeinheit nicht richtig, weil aufser der Temperatur noch eine Reihe anderer Factoren zu berücksichtigen sind. Der Wahrheit näher kommt eine Angabe von Pawlewski [3]), wonach die *geeignete Temperatur zur Raffination* 10 bis 15° ist, weil bei höherer Temperatur Schwierigkeiten in der Entfärbung eintreten, bei niedrigerer die Säureharze sich schwer absetzen. *Fa.*

Josef Metzis. Der Einflufs der Temperatur auf die chemische Reinigung der Petroleumdestillate [4]). — Der von Zaloziecki [5]) ausgesprochene Satz wurde bestätigt mit dem Hinzufügen, dafs derselbe in den galizischen Raffinerien schon seit längerer Zeit insofern berücksichtigt werde, als in den Sommermonaten die Petroleumdestillate vor der chemischen Reinigung mit Eis gekühlt werden. *Fa.*

R. Zaloziecki. Ueber Temperatur- und Lichteinflufs auf die chemische Reinigung des Petroleums [6]). — Unter Beibringung von Versuchsmaterial wurde wiederholt ausgesprochen, dafs, je niedriger die *Temperatur*, desto günstiger die Reinigung sei, und zwar was Farbnuance, Qualität, Ausbeute und technische Durchführung des Processes anbelangt. Die Klärung verläuft zwar im Allgemeinen bei höherer Temperatur günstiger, doch wird sie durch niedrige Temperatur insofern erleichtert, als die Schwefelsäure weniger Bestandtheile aufnimmt und daher ein höheres specifisches Gewicht behält. Die chemischen Reactionen bei höherer sind von denen bei niedriger Temperatur wahrscheinlich nur quantitativ verschieden [7]). Als Nutzanwendung für die Praxis empfiehlt sich eine eventuelle künstliche Kühlung [8]) und — da weitere Versuche ergaben, dafs bei Temperaturen unterhalb 30° das *Licht* nachtheilig wirkt — eine völlige Abdeckung der Agitatoren. *Fa.*

---

[1]) Chemikerzeit. 19, 215—216, 358. — [2]) Siehe das vorangeh. Referat. — [3]) In einem polnisch geschriebenen Fachwerk. — [4]) Chemikerzeit. 19, 262. — [5]) Siehe die vorangehenden Referate. — [6]) Chemikerzeit. 19, 875—877, 956—958. — [7]) Vgl. die Arbeiten Zaloziecki's über den Schwefelsäuretheer, JB. f. 1892, S. 1110, 2881; JB. f. 1894, S. 747. — [8]) Vgl. das vorangehende Referat.

Rud. Wischin. Theorie und Praxis der chemischen Reinigung des Petroleums [1]). — Der Satz von Zaloziecki: Je niedriger die Temperatur, desto besser die Reinigung [2]), wurde bestritten. Es bestehe ein gewisses Verhältnifs zwischen der *Temperatur* und der Einwirkungsdauer der Schwefelsäure, bei welchem der Procefs am günstigsten verlaufe. Sehr wichtig sei das rasche Absetzen des Theers. Der Grund für die Dunkelfärbung in Folge Einwirkung des *Lichtes* liege in molekularen Umlagerungen innerhalb des Säure-Asphalts. Bei diesen Umlagerungen spiele der Schwefelgehalt des Asphalts eine Rolle und die entstehenden Spaltungsproducte seien im Petroleum löslich. Die lichtempfindlichen Stoffe entstehen also erst während der Säuerung. *Fa.*

R. Zaloziecki. Zur Theorie und Praxis der chemischen Reinigung von Mineralölen [3]). — Gegenüber Wischin [4]) wurde bemerkt, dafs der Satz: Je niedriger die Temperatur, desto besser die Reinigung, für *Schmieröle* naturgemäfs keine Gültigkeit habe. Die Lichtempfindlichkeit des Asphalts sei allerdings von dessen Schwefelgehalt abhängig, es sei aber nicht nöthig, molekulare Umlagerungen anzunehmen. Die Ansicht Zaloziecki's, dafs die Wirkung des Lichtes Oxydationsvorgänge im Petroleum steigert, sei auch von anderer Seite bestätigt worden. *Fa.*

R. Sendtner. Erfahrungen auf dem Gebiete der Petroleumprüfung [5]). — Es wurde ausgeführt, dafs seit Einführung des gesetzlichen Abeltests eine *Verschlechterung des Petroleums* hinsichtlich seiner Leuchtkraft eingetreten sei, weil zur Erhöhung des Entflammungspunktes schwere Oele zugesetzt werden. Dadurch werde die *Explosionsgefahr* nicht beseitigt, sondern nur verdeckt. Der obige Zusatz äufsere sich durch eine Erhöhung des *Erstarrungspunktes*, so dafs manche Petroleumsorten schon bei — 12° unbrauchbar seien. *Fa.*

C. A. Neufeld. Erfahrungen auf dem Gebiete der Petroleumprüfung [6]). — Im Anschlufs an die Ausführungen Sendtner's [7]) wurde eine Reihe von Petroleumsorten untersucht und darin 23 bis 37 Proc. *Schweröle* (Siedepunkt über 270°) gefunden. Der

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1895, Nr. 27, 2—3; Ref.: Chem. Centr. **66**, II, 1180. — [2]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [3]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1895, Nr. 30, 1—4; Ref.: Chem. Centr. **67**, I, 287. — [4]) Siehe das vorangehende Referat. — [5]) Forschungsber. über Lebensm. **2**, 320—323; Ref.: Chem. Centr. **66**, II, 1095—1096. — [6]) Forschungsber. über Lebensm. **2**, 323—328; Ref.: Chem. Centr. **66**, II, 1096. — [7]) Siehe das vorangehende Referat.

Erstarrungspunkt ging bis — 8,5° herauf. Es wäre anzustreben, aufser dem Flammpunkt auch den Erstarrungspunkt gesetzlich festzulegen. Als obere Grenze wurde — 14° vorgeschlagen. *Fa.*

Rich. Kifsling. Die Verschlechterung (?) des Leuchterdöles [1]). — Es wurde bestritten, dafs seit Einführung des Abeltests eine Verschlechterung des Leuchterdöles eingetreten sei [2]), und aufserdem behauptet, dafs die Bestimmung des *Erstarrungspunktes* über den *Leuchtwerth eines Petroleums* nicht den mindesten Aufschlufs geben könne [2]). *Fa.*

R. Kifsling. Die angebliche Verschlechterung des Petroleums [3]). — Ein von B. Kohlmann versandtes Circular, welches die zunehmende Verschlechterung des *Petroleums*, abgeleitet aus dem Sinken der Durchschnittszahlen für den ermittelten Entflammungspunkt, behandelte, wurde einer kritischen Besprechung unterzogen und nachgewiesen, dafs eine Verschlechterung des Petroleums nicht eingetreten sei. *Sd.*

H. Schweitzer. Zur Verschlechterung des Leuchterdöles [4]). — Im Widerspruch mit Kifsling [5]) und in Uebereinstimmung mit Sendtner und Neufeld [5]) wurde angegeben, dafs in der That dem Petroleum zur Erhöhung des *Entflammungspunktes* Schweröle zugesetzt werden, dafs aber ein Gehalt an festen Kohlenwasserstoffen die *Leuchtkraft des Petroleums* stark beeinträchtige und dafs daher die *Bestimmung des Erstarrungspunktes* rathsam sei. *Fa.*

Rich. Kifsling. Die Bedeutung des Paraffingehaltes der Leuchterdöle für die Beurtheilung ihrer Güte [6]). — Gegenüber Schweitzer [7]) wurde ausgeführt, dafs die *Bestimmung des Erstarrungspunktes* eines Petroleums allerdings von Wichtigkeit sei, aber nicht wegen der Leuchtkraft — da ja das *Paraffin* selbst als Kerzenmaterial Verwendung finde —, sondern weil bei niedrigen Temperaturen die Ausscheidung fester Kohlenwasserstoffe zu grofsen Unzuträglichkeiten führen würde. Im Anschlufs hieran wurde ein einfacher *Apparat* zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Petroleumsorten beschrieben. *Fa.*

J. H. B. Jenkins. Der Abeltest [8]). — An Diagrammen wurden die Fehler gezeigt, welche bei der üblichen Flammpunkts-

---

[1]) Chemikerzeit. **19**, 1549—1550. — [2]) Vgl. Sendtner u. Neufeldt; s. vorangehende Referate. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 563—564. — [4]) Chemikerzeit. **19**, 1921. — [5]) Siehe die vorangeh. Referate. — [6]) Chemikerzeit. **19**, 2037—2038. — [7]) Siehe das vorangehende Referat. — [8]) Chem. News **71**, 106—107.

bestimmung von Brenn*petroleum* im Apparate von Abel beobachtet werden können. *Sd.*

Georg Löwenberg und Alexander Mayer in Berlin. Verfahren zur Reinigung von Petroleum. D. R.-P. Nr. 80908 [1]). — Das Petroleum wird aus einer metallenen Retorte destillirt und das Destillat durch ein etwa 1 m langes, geneigtes, mit Sulfaten oder Chloriden des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Magnesiums, Baryums, Strontiums, Calciums, Aluminiums, Chroms, Eisens u. s. w. gefülltes Rohr geleitet. Diese Körper färben sich allmählich gelblich bis bräunlich; durch Auslaugen und Umkrystallisiren können sie wieder in reinem Zustande gewonnen werden. *Smdt.*

Albert Joannés Tempère in Paris. Verfahren zur Beseitigung des Geruches von Petroleum bezw. anderen Kohlenwasserstoffen. D. R.-P. Nr. 78643 [2]). — Das Petroleum erhält einen Zusatz von 10 g Essigsäureamylester auf 1 Liter. Das Product riecht leicht säuerlich, giebt eine reine Flamme und entwickelt beim Verbrennen keinen unangenehmen Geruch. *Smdt.*

Carl Wenigmann in Cöln-Lindenthal. Patronen zur Erhöhung der Leuchtkraft des Petroleums. D. R.-P. Nr. 82568 [3]). — Campher und Aehnliches wird in petroleumdichte, vor dem Gebrauch durchlochte Patronen gegeben, die in das Petroleum gethan werden. Der Inhalt wird allmählich ausgelaugt. *Smdt.*

W. Scheithauer. Die Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schweelkohle, Schiefer etc., sowie die Herstellung der Kerzen und des Oelgases [4]). — Verfasser giebt mit Unterstützung namentlich von C. Engler einen Abriſs der Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schweelkohle und anderen bituminösen Rohstoffen. Das erste Capitel des Buches, welches die geschichtliche Entwickelung dieser Fabrikation behandelt, ist von Engler geschrieben. Danach beschreibt Verfasser die bituminösen Rohstoffe selbst, Schweelkohle, bituminösen Schiefer, Torf und bituminösen Asphalt, sowie ihre Prüfung und geht weiter auf den Schweelereibetrieb und die dazu erforderlichen Apparate ein, um sich sodann mit den Producten der trockenen Destillation der Rohstoffe, dem Theer, Schweelgas, Schweelwasser und Koks, zu beschäftigen. Hierbei finden alle in Betracht kommenden Industrien — die sächsisch-thüringische, die schottische, französische,

[1]) Patentbl. 16, 429. — [2]) Daselbst, S. 5. — [3]) Daselbst, S. 636. — [4]) Handbuch der chemischen Technologie von Bolley u. Birnbaum, fortgesetzt von C. Engler. Erster Band, zweite Gruppe, zweite Abtheilung, zweiter Theil. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1895.

die Messeler und die Torf-Industrie — gebührende Berücksichtigung; namentlich wird die chemische Aufbereitung der sächsisch-thüringischen Braunkohle eingehend geschildert, da Verfasser dieser Industrie selbst angehört und demgemäfs hier über ein reichliches Material verfügen konnte. Weitere Capitel behandeln die Theer- und Oeldestillation, den Mischprocefs und die Verarbeitung der hierbei gewonnenen Erzeugnisse. Daran schliefst sich die Beschreibung der Paraffinfabrikation und der fertigen Verkaufsproducte der einzelnen genannten Industrien. Besondere Abschnitte sind der Laboratoriumsarbeit, der Untersuchung der Mineralöle und des Paraffins, sowie der Zusammensetzung und Untersuchung der Theere gewidmet. Endlich werden die Kerzenfabrikation und die Oelgasbereitung ausführlich besprochen. Den Schlufs des Buches bilden werthvolle statistische Angaben über die wirthschaftliche Entwickelung der sächsisch-thüringischen Braunkohlen-Industrie in den Jahren 1862 bis 1893. *Kp.*

S. Aisinman. Löslichkeit der Mineralöle in Alkohol [1]). — Angeregt durch einen Anstand über ein angebliches Vorkommen von Harz in einem Mineralschmieröle, wurde die Löslichkeit der verschiedenen *Mineralöle* (Erdölfractionen und Mineralschmieröle) in Alkohol bestimmt und gefunden, dafs sich die leichter siedenden Fractionen leichter, die höher siedenden immer schwerer in diesem Lösungsmittel auflösen, und dafs sowohl der Alkohol Mineralöl als auch das Mineralöl Alkohol aufzulösen vermag. Es läfst sich voraussehen, dafs man vermittelst Alkohol eine ebensolche Trennung der Fractionen des Erdöles wird vornehmen können wie durch Destillation. Die verschiedenen Erdöle verhalten sich übrigens gegenüber dem Alkohol nicht gleich. In paraffinhaltigem Oele wird durch Alkohol bei niederer Temperatur leicht das gesammte Paraffin krystallinisch ausgeschieden, so dafs dieses Verfahren direct zur Bestimmung des Paraffingehaltes eines Oeles herangezogen werden kann. *Sd.*

S. Aisinman. Einwirkung der Mineralschmieröle auf Metalle [2]). — Die von verschiedenen Eisenbahnverwaltungen normirte Höhe des zulässigen Säuregehaltes bei Mineralschmierölen — 0,1 bis 0,3 Proc. auf SO_3 berechnet — beruht auf einer rein empirischen Ermittelung des Säuregehaltes mehrerer raffinirter und unraffinirter Oele. Behufs Schaffung einer wissenschaftlichen Grundlage für eine solche Norm hat Verfasser zunächst Versuche mit einem

---

[1]) Dingl. pol. J. 297, 44. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 313—315; vgl. auch Donath, JB. f. 1894, S. 882.

sogenannten Seifenöl mit abnorm hohem Säuregehalt, 0,785 Proc. auf SO_3 berechnet, angestellt unter Hinweis darauf, daſs die Träger der zerstörenden Wirkung auf Metalle nur die geringen Mengen der in den Mineralschmierölen vorhandenen Petrol- oder Naphtensäuren sein können. Zu den Versuchen selbst wurden die mit Alkohol und Aether gereinigten, sorgfältig getrockneten und auf einer Seite glattpolirten Metallplatten (50 mm × 50 mm) in geschlossenen weiten Gefäſsen mit 100 ccm Oel bedeckt und einmal bei gewöhnlicher Temperatur (65 Tage), sodann bei 50° (21 Tage) und schlieſslich bei 100° (15 Tage) gehalten. Die Versuche ergaben, daſs bei der gewöhnlichen Temperatur trotz des abnorm hohen Säuregehaltes keines der Metalle angegriffen wurde, während bei 50 und 100° Eisen, Kupfer und Blei etwas, Messing, Tombak und Neusilber kaum beschädigt wurden. Bei kaltgehenden Maschinentheilen ist danach der übliche Säuregehalt ganz ohne Bedeutung. *Rh.*

A. Martens. Die Flammpunktsprüfung von Mineralschmierölen [1]). — In der königlichen mechanisch-technischen Versuchsanstalt in Charlottenburg wurden in Folge der von verschiedenen Seiten gemachten Einwände gegen das dermalen benutzte Verfahren zur Bestimmung des *Flammpunktes* hochsiedender *Mineralschmieröle* in zahlreichen Versuchen die Fehler dieses Verfahrens ermittelt. Diese Fehler wurden nun als so geringfügige erkannt, daſs dieselben keine Veranlassung bilden, das bisherige Verfahren abzuändern. *Sd.*

D. Holde. Der Harzgehalt und die Verharzungsfähigkeit der Mineralschmieröle [2]). — Zum Nachweise des *Harzes in Mineralschmierölen* wurden zunächst die durch Alkohol in ätherischer Lösung der Oele ausfällbaren Harze bestimmt und diese bei der weiteren Untersuchung als Asphalt- und Pechstoffe (sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffverbindungen mit etwas Stickstoffgehalt) charakterisirt. Dann wurden aber auch die in 70 proc. Alkohol löslichen Harze der Mineralschmieröle untersucht und gefunden, daſs ein positives Ergebniſs hierbei noch keineswegs auf einen künstlichen Harzzusatz schlieſsen läſst. Helle Mineralschmieröle zeigen nie ein Verharzen; dagegen tritt diese Erscheinung bei asphalt- und pechhaltigen Oelen mitunter rasch ein. Harzartige Körper lassen sich aus reinen Mineralschmierölen ausscheiden: 1. durch Petroleumbenzin von niedrigen Siedegrenzen (worin hoch-

---

[1]) Dingl. pol. J. 295, 189—191. — [2]) Daselbst 297, 283—288; vgl. JB. f. 1894, S. 2566.

schmelzende Asphaltharze unlöslich sind); 2. durch Alkohol-Aether (3:4 oder 4:3), in welchem sowohl die Asphalte als auch die Peche unlöslich sind; 3. durch 70 proc. Alkohol, in welchem kolophonähnliche und neutrale Harze löslich sind. *Sd.*

D. Holde. Der Harzgehalt und die Verharzungsfähigkeit der Mineralschmieröle [1]). — Aus undurchsichtigen Schmierölen und Rohölen wurde das Harz durch Fällen der ätherischen Lösung mit absolutem Alkohol abgeschieden *(Pechharze)*, aus hellen Oelen durch Extraction mit 70 proc. Alkohol. Im letzteren Falle wurden bis zu 3 Proc. eines kolophoniumähnlichen Harzes gefunden. Die Verharzungsfähigkeit der Oele hängt mit ihrem Harzgehalt zusammen, helle destillirte Oele zeigen fast gar keine Neigung zum Verharzen. *Fa.*

Friedrich Heusler in Bonn. Verfahren zur Reinigung und Entschwefelung von Mineralölen. D. R.-P. Nr. 83494 [2]). — Die Mineralöle (Erdöle, Braunkohlentheeröle und Schiefertheeröle) werden mit so viel Aluminiumchlorid (0,5 bis 5 Proc.) erwärmt, als zur Entschwefelung eben hinreichend ist. Neben schwefelfreien Leuchtölen werden paraffinfreie Schmieröle gewonnen. *Smdt.*

Otto Helmers in Hamburg. Verfahren zur Trennung der Tumenole und sulfonirten Harzöle in Sulfone und Sulfonsäuren. D. R.-P. Nr. 82075 [3]). — Die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf schwefelfreie Mineralöle und Harzöle gewonnenen Producte bestehen aus in Wasser löslichen Sulfosäuren und in Wasser unlöslichen Sulfonen. Um diese hinreichend von einander zu trennen, werden die Producte nach ihrer Neutralisation mit Alkali nach dem im Patent Nr. 76128 [4]) beschriebenen Verfahren mit Alkohol behandelt; in diesem lösen sich nur die auch in Wasser löslichen Stoffe, die in Wasser unlöslichen bleiben ungelöst zurück. Die Trennung mit Aether oder Benzol hat nicht so gute Resultate, da die Sulfosäuren die Sulfone mit in Lösung halten. *Smdt.*

Emil Jacobsen in Berlin. Herstellung von Thiolen. D. R.-P. Nr. 78835 [5]). — Die Thiole des Patentes Nr. 38416 [6]) bezw. Nr. 54501 [7]) können auch erhalten werden, wenn man ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder Gemenge von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen (z. B. Braunkohlentheeröl) zunächst mit Schwefelsäure (vom spec. Gew. 1,844) behandelt und das durch Eingiefsen in Wasser und Aussalzen gereinigte Product mit

[1]) Mitth. Techn. Vers.-A. Berlin 13, 174—196; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 629—630. — [2]) Patentbl. 16, 764. — [3]) Daselbst, S. 588. — [4]) Daselbst 15, 700. — [5]) Daselbst 16, 98. — [6]) Daselbst 8, 121. — [7]) Daselbst 11, 1000.

Schwefel langsam auf 155° erwärmt. Die erkaltete Masse wird in heifsem Wasser gelöst, filtrirt, vorhandene geringe Spuren von Säuren werden mit Ammoniak neutralisirt, und die durch Dialyse von allen Salzen befreite Lösung wird bei niederer Temperatur eingedampft. Analoge hochgeschwefelte Thiole entstehen nach diesem Verfahren auch aus Gemengen natürlicher oder künstlicher niedriggeschwefelter Kohlenwasserstoffe, wie Asphalt, schwefelhaltigen Destillationsproducten, bituminösen Materialien, schwefelhaltigen Theerölen. Durch Behandlung der Mineralöle mit Schwefelsäure gewonnene Rückstände gehen beim Erhitzen mit Schwefel gleichfalls in hochgeschwefelte Thiole über. *Smdt.*

S. P. Sadtler. Asphalte und Bitumen [1]). — Es wurden der Begriff und die Eintheilung der verschiedenen *Asphalte* und *Bitumen* erörtert und die Eigenschaften und verschiedenen Vorkommen dieser Naturproducte beschrieben. *Sd.*

W. C. Day. Utah-Gilsonit, eine Varietät von Asphalt [2]). — Die Zusammensetzung des *Utah-Gilsonit* wurde untersucht und in diesem Asphalt 88,30 Proc. Kohlenstoff, 9,96 Proc. Wasserstoff, 1,32 Proc. Schwefel, 0,10 Proc. Asche und 0,32 Proc. Stickstoff und Sauerstoff (aus der Differenz berechnet) gefunden. Die Behandlung der Producte der trockenen Destillation mit Salpetersäure ergab eine Reihe noch nicht näher untersuchter Säuren. *Sd.*

S. F. Peckham. Die Asphaltfrage [3]). — Eine Reihe von in amerikanischen Fachzeitschriften erschienenen Artikeln über die Untersuchung und Begutachtung des zur Strafsenpflasterung verwendeten *Asphalts* wurden, zumeist abfällig, kritisirt. In Bezug auf die chemische Analyse wurde hauptsächlich hervorgehoben, dafs Aether und Petroläther dem Asphalt ganz verschiedene Mengen von Substanzen entziehen und dafs von letzterem stets eine Sorte verwendet werden sollte, welche aus Paraffinkohlenwasserstoffen vom durchschnittlichen spec. Gew. 0,700 besteht. *Fa.*

J. G. Lindner und Merz in Brünn. Verfahren zur Reinigung von Erdwachs. D. R.-P. Nr. 83971 [4]). — Eine innige Mischung der zur Reinigung benutzten Schwefelsäure und des geschmolzenen Erdwachses, und damit eine gleichmäfsige Einwirkung der Säure, wird durch Centrifugiren erreicht. *Smdt.*

A. Hannemann und G. Boisly in Berlin. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Asphalt. D. R.-P. Nr. 83550 [5]). —

[1]) J. Frankl. Inst. 140, 198—212. — [2]) Daselbst, S. 221—237. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 55—63. — [4]) Patentbl. 16, 848. — [5]) Daselbst, S. 790.

Stein- oder Braunkohlenpech, die Rückstände der Petroleum- oder der Harzdestillation werden vor oder nach dem Erhitzen mit Schwefel bei Schmelztemperatur des Peches mit Chlorkalk behandelt. Das erhaltene Product wird gemahlen, mit einem Füllmittel vermischt und nochmals erhitzt. *Smdt.*

E. Wagner. Geschichtliches über die Oxydation ungesättigter organischer Verbindungen[1]. — Der Artikel enthält eine Polemik gegen Markownikoff[2]. Nach der vom Verfasser zuerst ausgesprochenen Ansicht, dafs bei Oxydationsprocessen zunächst eine Anlagerung des Oxydationsmittels an den zu oxydirenden Körper erfolgt, erklärt er auch die Oxydation des Aethylens mit Permanganat nach folgendem Schema:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} O{=}MnO_2 \\ | \\ OK \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2{-}O{-}MnO_2 \\ | \quad\quad\quad | \\ CH_2 \quad\quad OK \end{matrix};$$

alsdann erfolgt die Umlagerung, und es bildet sich $KO.CH_2.CH_2.OMnO_2$, aus welchem CH_2OCH_2 entsteht. Ebenso erklärt Verfasser auch die Oxydation mittelst Salpetersäure. *Tit.*

V. B. Lewes. Die Einwirkung von Hitze auf Aethylen[3]. — Die Versuche haben zu folgenden Ergebnissen geführt: Beim Durchleiten von *Aethylen* durch ein erhitztes Rohr tritt sehr rasch ein Zerfall von 70 bis 80 Proc. des Kohlenwasserstoffs in Acetylen und Grubengas ein. Eine vollkommene Zersetzung tritt indefs nur sehr langsam ein, da das Acetylen partiell zerfällt und der frei werdende Wasserstoff wieder Aethylen zurückbildet. Mit durchgeleiteter Wasserstoff übt auf den Procefs nur geringen Einflufs aus. Die Ursache der Zersetzung des Aethylens ist die strahlende Wärme und nicht die erhitzten Rohrwände. Ein schnelleres Durchleiten des Gases durch das erhitzte Rohr verringert die Zersetzung, wenn die erhitzte Stelle klein ist; mit Vergröfserung der Erhitzungsstelle tritt indefs der Einflufs der Geschwindigkeit des Durchströmens des Gases auf die Zersetzung desselben rasch zurück. *Sd.*

V. B. Lewes. Die Einwirkung der Hitze auf Aethylen[4]. — Es wurde versucht, den Einflufs der Geschwindigkeit und anderer Factoren auf die Zersetzung des *Aethylens* beim Ueberleiten über erhitzte Flächen festzustellen, wobei sich zunächst ergab, dafs eine Verdünnung des Gases auf die Zersetzung des Kohlenwasser-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 219—236. — [2]) Ber. 24, 67. — [3]) Chem. News 71, 273, 286—287, 298—299; vgl. auch JB. f. 1894, S. 749 f. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 57, 394—404.

stoffs von geringem Einflufs ist, dafs indefs die Hauptursache der Zersetzung in der strahlenden Wärme zu suchen ist. *Sd.*

Berthelot. Ueber die mit Propylen isomeren Gase und über deren Sulfate [1]). — Ueber diese Arbeit wurde bereits im Jahresbericht für 1894 referirt [2]). *Sd.*

Berthelot. Untersuchungen über das Trimethylen und das Propylen und über eine neue Classe von Kohlenwasserstoffen; dynamische Isomerie [3]). — Diese Arbeit wurde schon im Jahresbericht für 1894 besprochen [4]). *Sd.*

S. Tanatar. Umwandlung des Trimethylens in das Propylen [5]). — Von Berthelot wurden das Trimethylen und das Propylen dynamische Isomere genannt. Da der letzte Körper einen kleineren Energiegehalt aufweist, so sollte er sich bei hoher Temperatur aus dem ersteren bilden. Verfasser leitete durch ein auf 400° erhitztes Rohr ungefähr 4 Liter Trimethylen und fing das Gas bis auf einen kleinen Rest in Schwefelsäure auf, aus welcher wässeriger Isopropylalkohol und n-Propylalkohol abdestillirt wurde. Der erstere, durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt, gab alle Acetonreactionen. Mit Jodphosphor behandelt, gab er das Isopropyljodid. Dadurch wäre bewiesen, dafs das Trimethylen durch Erhitzen in das Propylen verwandelt wird, welches, durch die Schwefelsäure absorbirt, mit Wasser den Isopropylalkohol liefert. *Tit.*

N. Demjanoff. Ueber das Methyltrimethylen [6]). — *Aldol* wurde mit Natriumamalgam zu *Butylenglycol* (Siedep. 204 bis 206°) reducirt und letzteres durch überschüssige rauchende Bromwasserstoffsäure in das *Dibrombutan* [7]), $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2Br$, übergeführt. Letzteres giebt bei der Reduction mit Zinkstaub und Alkohol das *Methyltrimethylen*, $\overline{CH(CH_3)-CH_2-CH_2}$, in Form eines in Wasser schwer löslichen, eigenthümlich riechenden, mit leuchtender und rufsender Flamme brennbaren Gases. In einer Kältemischung verdichtet sich dasselbe zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit, welche bei +4 bis 5° siedet. Das specifische Gewicht ist $d\frac{-20^0}{0^0} = 0{,}6912$, $d\frac{-8^0}{0^0} = 0{,}6760$. Im directen Sonnenlichte reagirt das Methyltrimethylen mit Brom unter Rückbildung des Dibrombutans, daneben findet eine geringe Substitution

[1]) Ann. chim. phys. [7] 4, 100—107. — [2]) JB. f. 1894, S. 750. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 4, 107—117. — [4]) JB. f. 1894, S. 750 f. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 133—136. — [6]) Ber. 28, 21—24. — [7]) Vgl. Demjanoff, JB. f. 1892, S. 1468.

statt. Dagegen reagirt es, im Gegensatz zu den anderen Butylenen, im Dunkeln nicht mit Brom. Mit Jodwasserstoffsäure verbindet es sich zu dem secundären *Jodbutan*, $CH_3.CH_2.CHJ.CH_3$, vom Siedep. 119 bis 120°. Concentrirte Schwefelsäure löst das Methyltrimethylen und verwandelt es in ein Gemisch von hochsiedenden Polymeren. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit giebt bei der Destillation *Butylalkohol*. *Fa.*

J. A. Wanklyn. Hexylen, $C_{12}H_{12}$, und Hexylhydrid, $C_{12}H_{14}$, welche durch Reduction von Mannit mit Jodwasserstoff entstehen [1]. — Das specifische Gewicht des *Hexylens* wurde bei 4,8° zu 0,6972, bei 45,5° zu 0,6604 gefunden; durch Berechnung wurde das specifische Gewicht dieses Kohlenwasserstoffs bei 0° zu 0,7017 gefunden. Die Differenz der specifischen Gewichte des Hexylens und Hexylhydrids beträgt bei 0° 0,0258. Bei den benutzten Formeln ist das Atomgewicht für Kohlenstoff zu 6 angenommen. *Sd.*

J. A. Wanklyn und W. J. Cooper. Eine neue Classe von Verbindungen der inactiven Kohlenwasserstoffe [2]. — In Fortsetzung ihrer früheren Versuche [3] wurden die Verbindungen der russischen *Kerosene* mit Eisessig hergestellt und untersucht. Mischt man den Kohlenwasserstoff mit Eisessig, so bilden sich nach dem Durchschütteln zwei Schichten, wovon die obere aus der neuen Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Eisessig, die untere aus der Auflösung dieser Verbindung in überschüssigem Eisessig besteht. Es wurden so die Verbindungen $C_{14}H_{14}.C_4H_4O_2$, $C_{15}H_{15}.C_4H_4O_2$, $C_{16}H_{16}.C_4H_4O_2$, $C_{17}H_{17}.C_4H_4O_2$, $C_{18}H_{18}.C_4H_4O_2$, $C_{19}H_{19}.C_4H_4O_2$ und $C_{20}H_{20}.C_4H_4O_2$ hergestellt und analysirt. Beim Erhitzen zersetzen sich diese Verbindungen theilweise. Ameisensäure liefert keine ähnlichen Verbindungen, dagegen wurden solche mit Buttersäure und Valeriansäure erhalten. *Sd.*

J. A. Wanklyn und W. J. Cooper. Ueber die Natur und Zusammensetzung der russischen Kerosene des Handels [4]. — Es wurden weitere Daten der Untersuchung der *russischen Kerosene* (spec. Gew. 0,7350 bis 0,8603 bei 15,5° C., Siedep. 85 bis 280° C., Gehalt der Essigsäureverbindung der Kohlenwasserstoffe an letzteren 62,04 bis 80,77) mitgetheilt, welche die Annahme, das Atomgewicht des Kohlenstoffs sei in diesen Verbindungen = 6, bestätigen. *Sd.*

J. A. Wanklyn und W. J. Cooper. Beobachtungen mit Hülfe des Tensiometers [5]. — Mit dem von einem von ihnen con-

[1]) Chem. News 72, 75. — [2]) Daselbst 71, 250—251. — [3]) Vgl. JB. f. 1894, S. 751. — [4]) Chem. News 72, 7. — [5]) Daselbst, S. 199.

struirten, nicht näher beschriebenen Tensiometer wurden die Dampfspannungen der russischen *Kerosene* bei 15° bestimmt. Die Tension des Dampfes stieg von dem Kerosen 23 bis zu dem Kerosen 13 von 1,2 bis zu 82,0 mm Quecksilberdruck. Bei derselben Temperatur wurden auch die Dampfspannungen der Valeriansäure (zu 6,0 mm), der Essigsäure (zu 9,0 mm) und der Ameisensäure (zu 10,0 mm) bestimmt. *Sd.*

J. A. Wanklyn und W. J. Cooper. Die Anwendung der fractionirten Destillation auf amerikanisches Petroleum und russisches Kerosen [1]). — Gleichwie aus russischem Kerosen konnten auch aus amerikanischem Petroleum durch fractionirte Destillation *Kohlenwasserstoffe*, $C_{15}H_{17}$ bis $C_{21}H_{23}$ (C = 6), abgeschieden werden, deren Dampfdichte, specifische Gewichte, Siedepunkte und Essigsäureverbindungen bestimmt wurden. *Sd.*

A. Desgrez. Ein Beitrag zur Kenntnifs der ungesättigten Kohlenwasserstoffe [2]). — Die Arbeit ist bereits im vorigen Jahrgange des Jahresberichtes besprochen [3]). *Fa.*

Versuche mit Acetylengas. Es wird ein bequemer und gefahrloser *Entwickelungsapparat* [4]) empfohlen. *Fa.*

P. Villard. Physikalische Eigenschaften des Acetylens; Acetylenhydrat [5]). — Beim raschen Verdampfen von flüssigem *Acetylen* bleibt festes Acetylen (ähnlich wie bei Kohlendioxyd) zurück, dessen Schmelzpunkt bei — 81° liegt. Der Druck des Acetylens bei verschiedenen Temperaturen war folgender:

Temperatur Grad	Druck Atm.	Temperatur Grad	Druck Atm.
— 90	0,69	— 23,8	13,2
— 85	1,00	0,0	26,05
— 81	1,25	+ 5,8	30,3
— 70	2,22	+ 11,5	34,8
— 60	3,55	+ 15,0	37,9
— 50	5,30	+ 20,2	42,8
— 40	7,70		

Die Zusammensetzung des schon früher bekannten *Acetylenhydrats* entspricht der Formel $C_2H_2 . 6 H_2O$. *Sd.*

[1]) Phil. Mag. [5] 40, 225. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 1, 13—17. — [3]) JB. f. 1894, S. 752 f. — [4]) Chemikerzeit. 19, 1834. — [5]) Compt. rend. 120, 1262—1265.

C. Willgerodt. Ueber die Entfernung des Phosphorwasserstoffs aus dem aus Calciumcarbid dargestellten Acetylen, die Reindarstellung von Acetylensilber-Silbernitrat, sowie über die Darstellung fettaromatischer Jodinverbindungen [1]). — *Calciumcarbid* enthält *Phosphorcalcium*, daher das daraus entwickelte Acetylen *Phosphorwasserstoff*. Leitet man das unreine Acetylengas durch verschiedene Gefäfse mit einer wässerigen Silbernitratlösung, so scheidet sich im ersten dunkles Phosphorsilber ab, dagegen im zweiten und dritten reines *Acetylensilber-Silbernitrat*, $HC\vdots C.Ag.Ag.O_3N$. Diese Verbindung ist sehr explosiv und das Arbeiten damit erfordert grofse Vorsicht. Erhitzt, zersetzt sie sich bei 230° unter starker Explosion. Im Dunkeln bleibt sie lange weifs. Behandelt man mit Wasser verriebenes *Acetylensilber-Silberchlorid* mit Phenyljodidchlorid, so entsteht *Dichloräthylphenyljodiniumchlorid*, $(C_2H_3Cl_2)(C_6H_5)J.Cl$, als ein farbloses Salz, das aus Wasser in schönen, durchsichtigen, scharf zugespitzten Säulen krystallisirt und sich bei etwa 180° zersetzt. Wässerige Lösungen können auf dem Wasserbade ohne Zersetzung zur Trockne gebracht werden. Die Krystalle lösen sich auch in Alkohol, Eisessig und heifsem Chloroform. *Dichloräthylphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid* bildet kurze, prachtvoll ausgebildete Prismen von der Farbe des Kaliumbichromats. — *Dichloräthyl-p-tolyljodiniumchlorid*, $(C_2H_3Cl_2)[C_6H_4(CH_3)]J.Cl$, krystallisirt in langen, weifsen Nadeln oder Säulen, bei langsamer Krystallisation auch in mefsbaren Prismen. Der Zersetzungspunkt liegt ebenfalls bei 180°. — Durch Einwirkung von Phenyljodidchlorid in Chloroformlösung auf mit Chloroform angeriebenes *Acetylensilber-Silbernitrat* entsteht ein schön krystallisirender Körper, wahrscheinlich *Aethinylphenyljodiniumnitrat*, $(C_2H)(C_6H_5)J.O_3N$. — Durch Zusammenmischen berechneter Mengen *Dichloräthylphenyljodiniumchlorid* und Silbernitrat in wässeriger Lösung entsteht *Dichloräthylphenyljodiniumnitrat*, das sich bei 162° zersetzt. *Fa.*

N. Gréhant. Ueber die Giftigkeit des Acetylens [2]). — Die an Thieren ausgeführten Versuche über die *Giftigkeit des Acetylens* ergaben, dafs nur grofse Dosen dieses Gases (etwa zwischen 40 und 79 Proc. der Luft) giftig wirken. Die Benutzung des Schlagwettermessers hat gestattet, das Gas leicht in dem Blute der Versuchsthiere nachzuweisen. *Sd.*

H. Moissan. Ueber die Giftigkeit des Acetylens [3]). — Zu

---

[1]) Ber. **28**, 2107—2115. — [2]) Compt. rend. **121**, 564—566. — [3]) Daselbst, S. 566.

der Publication von Gréhant[1]) über die *Giftigkeit des Acetylens* machte Moissan die Bemerkung, dafs das reine Acetylen angenehm ätherartig rieche und dafs er bei seinen Experimenten vielfach Gelegenheit hatte, Acetylen einzuathmen, ohne je unangenehme Folgen zu verspüren. *Sd.*

Berthelot und Cl. Bernard. Ueber die Giftigkeit des Acetylens[2]). — Im Anschlufs an eine Publication von N. Gréhant[3]) über die *Giftigkeit des Acetylens* erinnerte Berthelot daran, dafs er im Vereine mit Cl. Bernard bereits vor 30 Jahren Versuche über die Giftigkeit des Acetylens in Gemengen mit Luft an Vögeln ausgeführt hat, welche ergaben, dafs die Thiere unter den eingehaltenen Bedingungen nicht in bemerkenswerther Weise zu leiden hatten. *Sd.*

L. Brociner. Ueber die Giftigkeit des Acetylens[4]). — Zu der Publication von Gréhant[5]) wurde bemerkt, dafs die von diesem erhaltenen Resultate der Studien über die *Giftigkeit des Acetylens* übereinstimmen mit den von ihm bereits im Jahre 1887[6]) gefundenen Ergebnissen. *Sd.*

Rudolf Rosemann. Ueber die Giftigkeit des Acetylens[7]). — Durch Thierversuche wurde festgestellt, dafs das Acetylen weniger giftig ist als Leuchtgas. *Fa.*

H. Le Chatelier. Ueber die Verbrennung des Acetylens[8]). — *Acetylen*-Luftgemische, welche weniger als 7,74 Proc. Acetylen enthalten, verbrennen zu Kohlensäure und Wasser und geben eine wenig leuchtende gelbliche Flamme. Gemische mit 7,74 bis 17,37 Proc. Acetylen verbrennen mit einer blafsblauen Flamme, welche eine schwache gelbliche Aureole besitzt; die Verbrennungsproducte bestehen hier aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Wasserstoff. Enthält das Gas mehr als 17,37 Proc. Acetylen, so treten unvollständige Processe ein; es bilden sich dann Kohlenoxyd, Wasserstoff, freier Kohlenstoff, während ein Theil des Acetylens unverbrannt bleibt. Die Flamme wird dann leuchtend und immer stärker rufsend. Die Entzündungsgrenzen für Acetylen-Sauerstoffgemische liegen bei 2,8 und 93 Proc. Acetylen und für Acetylen-Luftgemische bei 2,8 und 65 Proc. Acetylen. Das Maximum der Schnelligkeit der Entzündung von Acetylen-Sauerstoffgemischen

---

[1]) Siehe voranstehenden Auszug. — [2]) Compt. rend. **121**, 566. — [3]) Siehe voranstehende Auszüge. — [4]) Compt. rend. **121**, 773—774. — [5]) Siehe die vorangehenden Auszüge. — [6]) Annales d'Hygiène et de Médecine légale [3] **17**, 454. — [7]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **36**, 178—196; Ref.: Chem. Centr. **66**, II, 998—999. — [8]) Compt. rend. **121**, 1144—1147.

zeigte eine Mischung, enthaltend einen Ueberschufs des brennbaren Gases gegenüber dem disponiblen Sauerstoff. Die Entzündungstemperatur des Acetylens liegt ungefähr bei 480°. Verbrennt man Acetylen mit seinem gleichen Volumen Sauerstoff, so wird eine Temperatur von 4000° erzeugt. *Sd.*

V. Lewes. Die Ursache des Leuchtens in den Flammen der Kohlenwasserstoffe [1]). — Die eingehenden Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Leuchtkraft einer *Kohlenwasserstoff*flamme ist gegeben durch die Localisation der Zersetzungstemperatur bei der Zerlegung des Acetylens in Kohlenstoff und Wasserstoff. 2. Diese Localisation ist bedingt durch die Schnelligkeit der Zersetzung, welche letztere wieder abhängig ist von der Temperatur der Flamme und dem Grade der Verdünnung des Acetylens. 3. Die Temperatur der leuchtenden Flamme allein ist nicht genügend zur Erzielung des helleren Leuchtens der Kohlenstofftheilchen in der Flamme. *Sd.*

V. Lewes. Die technische Synthese von leuchtenden Kohlenwasserstoffen [2]). — Die Herstellung von *Acetylen* aus Calciumcarbid, die Preisverhältnisse, die Anwendung zu Beleuchtungszwecken, die Leuchtkraft und die Vortheile der geringeren Wärme- und Kohlensäureentwickelung beim Verbrennen dieses Gases wurden einer eingehenden Besprechung unterzogen. Bei einem Verbrauch von 5 Cubikfufs Gas ist die Leuchtkraft der verschiedenen Kohlenwasserstoffe folgende:

	Kerzen
Methan	5,2
Aethan	35,7
Propan	56,7
Aethylen	70,0
Butylen	123,0
Acetylen	240,0

Sd.

R. Lüpke. Versuche zur Charakteristik des Acetylens [3]). — Das *Acetylen* wurde mit einer Reihe anderer Lichtquellen in Bezug auf Lichtstärke, Verbrauch an Leuchtstoff und Preis verglichen. Es ist billiger als *Leuchtgas im Schnittbrenner*, aber theurer als *Auerlicht*. Es dürfte hauptsächlich als Ersatz für *Oelgas* bei der Beleuchtung von Wagen, Bojen u. s. w. in Betracht kommen. Es ist zwar dem Wasserstoff und dem Leuchtgas an Arbeitsfähigkeit überlegen, aber die zur Erzeugung des Calcium-

[1]) Chem. News **71**, 181—183, 190—192, 203—205. — [2]) Daselbst, S. 27—30. — [3]) Zeitschr. Elektrotechn. u. Elektrochem. **2**, 145—153.

carbids nöthige Energiemenge ist zu theuer, als dafs das Acetylen für *Motorenbetrieb* mit dem Leuchtgas concurriren könnte. *Fa.*

C. Wetter. Gasbeleuchtung mittelst Acetylen [1]. — Es wurde ausgeführt, dafs, nachdem das *Calciumcarbid* sich im Grofsen billig darstellen lasse, der Anwendung des *Acetylens als Leuchtgas*, sowie zum *Anreichern von Steinkohlengas* nichts mehr im Wege stehe. *Fa.*

Rau. Gasbeleuchtung mittelst Acetylen [2]. — Die Angaben Wetters [3] werden bezweifelt. Die Herstellung des *Calciumcarbids* müsse noch viel billiger werden, ehe das *Acetylen* als *Carburirungsmittel* dem *Benzol* Concurrenz machen könne. *Fa.*

Rosenthal. Gasbeleuchtung mittelst Acetylen [4]. — Gegen die Ansicht Wetter's [5] wurde der hohe Preis des *Acetylens* geltend gemacht. *Fa.*

E. Schilling. Die Bedeutung des Acetylens für die Gasanstalten [6]. — Auf Grund von vergleichenden Berechnungen kommt der Verfasser zu dem Schlusse, dafs das *Acetylen* als Leuchtmaterial wesentlich theurer zu stehen kommt als Leuchtgas und dafs es auch keine Aussicht hat, zum *Carburiren des Leuchtgases* oder zu *Heizzwecken* Verwendung zu finden. *Fa.*

H. Vogel. Ueber die Verwendung des Acetylens [7]. — Das *Acetylengas* brennt zwar blendend hell, hat aber einen unangenehmen Geruch, greift *Messing* an und verstopft rasch die Brenner. Zur technischen Verwendung ist es viel zu theuer. *Fa.*

De Forcrand. Bildungswärme von Natriumcarbid [8]. — Die Untersuchung ergab: C_2 (Diamant) + Na_2 (fest) = C_2Na_2 (fest) — 9,76 Cal. und C_2 (amorph) + Na_2 (fest) = C_2Na_2 (fest) — 2,96 Cal. *Sd.*

De Forcrand. Bildungswärme von Calciumcarbid [9]. — Die *Bildungswärme des Calciumcarbids* wurde zu + 76,95 Cal. ermittelt [C_2 (Diamant) + Ca (fest) = C_2Ca (fest) — 7,25 Cal. und C_2 (amorph) + Ca (fest) = C_2Ca (fest) — 0,65 Cal.]. *Sd.*

Fournier. Ueber die Darstellung von Diäthylenkohlenwasserstoffen [10]. — Die secundären Allylalkohole zerlegen sich beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln (saures Kaliumsulfat) in Wasser und Kohlenwasserstoffe mit doppelter Aethylen-

[1]) Chemikerzeit. 19, 117, 265. — [2]) Daselbst. S. 170. — [3]) Siehe vorangehendes Referat. — [4]) Chemikerzeit. 19, 186. — [5]) Siehe die vorangehenden Referate. — [6]) J. f. Gasbel. 38, 242—244; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 1089—1090. — [7]) Apoth.-Zeitg. 10, 450; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 326. — [8]) Compt. rend. 120, 1215—1218. — [9]) Daselbst, S. 682—684. — [10]) Bull. soc. chim. [3] 13, 882—885.

bindung. Unveränderter Alkohol kann aus dem destillirten Reactionsproduct durch Behandeln mit Isovaleriansäureanhydrid und fractionirte Destillation von dem leichter flüchtigen Kohlenwasserstoff abgeschieden werden. So wurde aus Isobutylallylcarbinol ein *Methylheptadien*, $CH_3.CH(CH_3).CH_2.CH{=}CH.CH{=}CH_2$, vom spec. Gew. 0,741 bei 22° und dem Siedep. 115 bis 117° erhalten. Hexylallylcarbinol lieferte in gleicher Weise den *Kohlenwasserstoff*, $C_6H_{13}{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$ (specifisches Gewicht bei 20° 0,750, Siedep. 168 bis 170°), und Isopropylallylcarbinol ergab einen *Kohlenwasserstoff*, welcher bei 91 bis 94° siedet. *Sd.*

Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe.

Darstellung von Chloroform aus Tetrachlorkohlenstoff [1]. — Man erhitzt unter Rückfluſs 150 kg Tetrachlorkohlenstoff, 200 kg Wasser, 100 kg Schwefelsäure und 80 kg Zink, bis keine Salzsäuredämpfe entweichen: $CCl_4 + H_2 = CCl_3H + HCl$. Das resultirende Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform wird von der Zinksulfatlösung getrennt und durch fractionirte Destillation rectificirt. Ausbeute: 100 kg Chloroform, 30 kg eines Tetrachlorkohlenstoff-Chloroformgemisches und 100 kg Salzsäure von 20° Bé. Will man die bei dem Processe entstehende Salzsäure direct wieder verwerthen, so bringt man in einem Autoclaven 60 kg Salzsäure (22° Bé.), 50 kg Zink und 75 kg Tetrachlorkohlenstoff ohne Zufuhr von Wärme in Reaction. Ein Probirventil dient zur Beobachtung der Beendigung der Salzsäureentwickelung und Vollendung des Processes. *Btz.*

Skubisch. Beitrag zur Chloroformfrage [2]. — Miſserfolge bei der Anwendung von Chloroform haben nach Ansicht des Verfassers viel öfter ihren Grund in der unzweckmäſsigen Aufbewahrung und Handhabung des Präparates, als in seiner mangelhaften Beschaffenheit. Bei der Aufbewahrung empfiehlt sich als sicheres Mittel gegen Zersetzung ein 1 proc. Zusatz von Alkohol, im Gegensatze zu den Angaben von Pictet, daſs ein Chloroform ohne Alkoholzusatz bei Luftabschluſs viel haltbarer sei, als ohne solchen. Diese Angaben können nur für die Verhältnisse bei höheren Temperaturen (ca. 260°), bei denen Pictet arbeitete, Gültigkeit beanspruchen. *Btz.*

---

[1] L'Union pharm. 1895, S. 11; Pharm. Zeitg. 41, 22; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 362—363. — [2] Apoth.-Zeitg. 10, 620—621; Ref.: Chem. Centr. 66, II. 799.

David Brown u. D. Rainy Brown. Zersetzung von Chloroform, das mit Alkohol versetzt ist [1]). — Schacht und Biltz waren der Ansicht, dafs eine Zersetzung von Chloroform nicht nachgewiesen werden kann, so lange der ihm als Conservirungsmittel zugesetzte Alkohol nicht verbraucht ist; der Umstand, dafs man in einem Chloroform, dessen Zersetzung mit Jodzinkstärke nachgewiesen wurde, mittelst verdünnter Bichromatlösung Reaction erhält und auch gebildetes Jodoform nachgewiesen werden kann, wird dadurch erklärt, dafs gewisse Zersetzungsproducte aus Alkohol und Chloroform, Aethylchlorid und Chlorkohlensäureester, diese sonst dem Alkohol zugeschriebenen Reactionen auch geben. Die Verfasser weisen indessen nach, dafs nach einer Zeit, in welcher Chloroformzersetzung deutlich nachgewiesen werden kann, sich gar nicht genügend Chlor entwickelt hat, wie zur Bildung der genannten Producte aus Alkohol nöthig ist, und dafs ferner reines Aethylchlorid und reiner Chlorkohlensäureester die typischen Alkoholreactionen überhaupt nicht geben, dafs vielmehr die von Schacht und Biltz geprüften Substanzen an sich nicht frei von Alkohol waren, ihre Theorie mithin hinfällig ist. *Btz.*

L. Allain. Ueber ein einfaches Verfahren, die Zersetzung des Chloroforms mit Hülfe von Schwefel zu verhindern [2]). — Ein mit gereinigtem, sublimirtem Schwefel gesättigtes Chloroform zeigte keinerlei Veränderung, selbst wenn es vier Monate lang bei 20 bis 40° dem Lichte in verschlossenen Flaschen ausgesetzt war. Beim Verdunsten trat ein schwefelartiger Geruch auf, der auch schon bei einem Chloroform bemerkbar war, das frisch mit Schwefel behandelt worden war. Der beim Abdestilliren des Chloroforms zurückbleibende Schwefel zeigte schwachen Geruch nach Knoblauch. Das Chloroform selbst war völlig rein, wie das Verhalten gegen Silbernitrat, Bleiacetat, Jodzink u. s. w. und die Verwendung als Anästheticum bewies. Der benutzte Schwefel war 24 Stunden mit Ammoniakflüssigkeit in der Kälte digerirt, mit kaltem Wasser gewaschen und vier Tage lang bei 40°, schliefslich 15 Tage über Schwefelsäure getrocknet. *Btz.*

J. Michailenko. Zur Kenntnifs der Einwirkung des Wassers auf die Bromverbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe in Anwesenheit von Bleioxyd [3]). — Verfasser bestimmte die Structur des *Amylens*, welches aus dem tertiären Amyljodid erhalten wird. Dazu benutzte er die Methode von Eltekoff [4]). Das Amylen

[1]) Pharm. J. 54, 836—837. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 2, 252—255. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 54—61. — [4]) Daselbst 10, 11.

wurde in das Bromid verwandelt und das Bromid mit Wasser und Bleioxyd in zugeschmolzenen Röhren behandelt. Das dabei erhaltene Product liefs sich in zwei Theile fractioniren, von denen der eine als reines Methylisopropylketon, der andere als der Aldehyd der Valeriansäure (durch Herstellung des Silbersalzes) erkannt wurde. Dies läfst auf folgende Bromproducte schliefsen:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2CBr \\ | \\ (CH_3)CHBr\end{matrix} + H_2O = (CH_3)_2CH.CO.CH_3 + 2HBr$$

und

$$\begin{matrix}(C_2H_5)CBr \\ (CH_3)CH_2Br\end{matrix} + H_2O = OHC-CH\begin{matrix}C_2H_5 \\ CH_3\end{matrix} + 2HBr.$$

Also bildet das Amylen aus dem tertiären Amyljodid ein Gemisch von Trimethyläthylen mit dem unsymmetrischen Methyläthyläthylen. Verfasser wandte dieselbe Methode zur Structurbestimmung des *Diisobutylens* an. Die Bromirung des Productes ging nicht glatt. Es gelang jedoch dem Verfasser, durch Gewinnung des Aldehyds das Vorhandensein des Kohlenwasserstoffs

$$CH_2{=}C{<}\begin{matrix}CH_2-C(CH_3)_3 \\ CH_3\end{matrix}$$

im Diisobutylen nachzuweisen. Ein anderer Theil, der ein Oel von angenehmem Ketongeruch bildete, lieferte keinen bestimmten Siedepunkt und liefs sich nicht bestimmen. Verfasser gedenkt diese Versuche zu wiederholen. *Tit.*

W. Ipatieff. Die Einwirkung des Broms auf gesättigte tertiäre Alkohole der Fettreihe [1]). — Verfasser bromirte das *Dimethyläthylcarbinol*, indem er bei ungefähr 50° die erforderliche Menge Brom zu dem Alkohol tropfenweise zusetzte. Dabei erhielt er aufser einer kleinen Menge des *Monobromamylens*, $C_5H_{11}Br$, ungefähr 75 Proc. an *Amylenbromid*, $C_5H_{10}Br_2$, als eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 64 bis 66°. Aufserdem wurde das *Tribrompentan*, $C_5H_9Br_3$, in geringer Menge erhalten. Die Structur des Amylenbromids wurde durch Einwirkung von Wasser in Anwesenheit von Bleioxyd [2]) ermittelt und ergab sich als $(CH_3)_2-C(Br)-C(HBr).CH_3$ mit geringer Zumischung von dem Isomeren $\begin{matrix}CH_3 \\ CH_2Br\end{matrix}{>}CBr-CH_2CH_3$. Durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Amylenbromid erhielt Verfasser Dimethylallen und Valerylester, was die obige Zusammensetzung des Bromids bekräftigt. Verfasser untersuchte die Einwirkung des Broms auf

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 347—376. — [2]) Eltekoff, daselbst 10, 211.

das Dimethylpropylcarbinol, welches er synthetisch aus Zinkmethyl und Butyrylchlorid herstellte. Zur Herstellung von Zinkmethyl wandte er eine neue Methode der Erhitzung von Zinkfeile mit Jodmethyl in einer eisernen Flasche an, die im Mittel eine Ausbeute von 87 Proc. an ganz reinem Zinkmethyl liefert. Die Bromirung von *Dimethylpropylcarbinol* wurde ganz wie oben beschrieben ausgeführt, und es wurden ganz analoge Reactionsproducte erhalten; geringe Mengen von tertiärem *Hexylbromid*, $C_6H_{13}Br$, und von *Tribromhexan*, $C_6H_{11}Br_3$, und als Hauptmenge ungefähr 70 Proc. *Hexylenbromid*, dessen Structur sich nach der obigen Methode analog als $(CH_3)_2CBr-CHBr-CH_2CH_3$ ergab mit geringer Zumischung von $\begin{matrix}CH_3\\CH_2Br\end{matrix}>CBr-CH_2CH_2CH_3$. Es stellt eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 82 bis 84° dar, die beim Stehen an der Luft sich nicht verändert. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge erhielt Verfasser aus dem Hexylenbromid zuerst das entsprechende ungesättigte Monobromproduct, $C_6H_{11}Br$, und alsdann den Kohlenwasserstoff *Hexoylen*, C_6H_{10}, welcher eine durchsichtige, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedep. 71 bis 73° mit dem Geruch der Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} vorstellt. Auf gleiche Weise bromirte Verfasser das *Triäthylcarbinol*, welches er aus Zinkäthyl und Propionylchlorid erhalten hatte. Die erhaltenen Bromproducte sind auch hier das Monobromproduct und das *Tribromheptan* in geringen Mengen und 55 Proc. *Heptylenbromid* von der Formel $(C_2H_5)_2-CBr-CHBr-CH_3$. Die beschriebene Methode wäre ein guter Weg zur Gewinnung der Kohlenwasserstoffe der C_nH_{2n-2}-Reihe. *Tit.*

W. Ipatieff. Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} [1]). Verfasser wirkte mit einer 45 proc. Lösung von Bromwasserstoff in Essigsäure auf *Dimethylallen* bei 0° ein und erhielt ein Dibromid vom Siedep. 74 bis 75° beim Druck von 15 mm. Seine Structur als *β-Dimethyltrimethylenbromid*, $(CH_3)_2CBrCH_2CH_2Br$, wurde durch Umwandlung in das entsprechende Glycol, $(CH_3)_2COH-CH_2-CH_2OH$, ermittelt. Um die Structur des vom Verfasser früher aus dem Hexylenbromid erhaltenen [2]) Kohlenwasserstoffs, C_6H_{10}, zu ermitteln, benutzte er dieselbe Reaction. Dabei lagerten sich 2 Mol. von HBr an, und es resultirte das Dibromid, $(CH_3)_2CBrCH_2CHBrCH_3$, vom Siedep. 78 bis 79° bei 15 mm. Die Structur desselben wurde

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 387—408. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat.

durch Einwirkung von Pottaschelösung ermittelt. Daraus schliefst Verfasser, dafs der Kohlenwasserstoff, C_6H_{10}, das *Trimethylallen*, $(CH_3)_2-C=C=CH-CH_3$, ist; es ist eine durchsichtige Flüssigkeit von schwachem Geruch der Kohlenwasserstoffe der C_nH_{2n-2}-Reihe, vom spec. Gew. $d_0^0 = 0,735$ vom Siedep. 71 bis 73°. Um diesen Schlufs noch mehr zu bekräftigen, erhielt Verfasser (in Gemeinschaft mit Wittorf) das mit dem Trimethylallen isomere *Methylisopropylacetylen*, $(CH_3)_2CH-C\equiv C-CH_3$, durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Monochlormethylisobutylketon. Das erhaltene Product siedet auch bei 71 bis 72,5°, hat aber ein kleineres spec. Gew. $d_0^0 = 0,7321$. Bei Einwirkung des Bromwasserstoffs unter obigen Bedingungen entsteht hauptsächlich das ungesättigte Monobromproduct, dessen Bromatom sich an der doppelten Bindung befindet: $(CH_3)_2CH-CBr=CH-CH_3$ oder $(CH_3)_2CH-CH=CBr-CH_3$. Diese Reaction kann also bequem zur Unterscheidung der Kohlenwasserstoffe der Allenreihe von den dimethylsubstituirten Acetylenen dienen: während die ersteren das Dibromid geben, lagert sich an die letzteren nur 1 Mol. Bromwasserstoff unter Bildung des ungesättigten Monobromproductes an.
Tit.

R. Lespieau. Ueber einige Derivate von Bromiden mit einer Kette von drei Kohlenstoffatomen [1]). — *1,2,3-Tribrompropylen*, $CHBr=CBr.CH_2Br$. Der bereits früher [2]) erhaltene Körper stellt sich als eine farblose, die Augen heftig reizende, bei 89 bis 90° (10 mm), bei 110 bis 112° (20 mm) siedende Flüssigkeit dar. Er wurde durch kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes in Essigsäure und die Analyse identificirt. *1,3-Dibromallylen*, $CBr⋮C.CH_2Br$, wird durch Einwirkung von trockenem Kalihydrat auf 1,2,3-Tribrompropylen als farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit vom Siedep. 52 bis 55° (15 mm) erhalten. Molekulargewicht in Essigsäure 197 (ber. 198). *1,3,3-Tribrommethoxylpropan*, $CH_2Br.CBr_2.CH_2OCH_3$, wird durch Anlagern von Brom an 2-Brommethoxylpropylen, $CH_2:CBr.CH_2OCH_3$, in Chloroformlösung von 0° dargestellt, wobei unter partieller Zersetzung Bromwasserstoff entweicht. Siedep. 118 bis 119° (35 mm); $d_0 = 2,229$. Die kryoskopischen Molekulargewichte steigen mit der Concentration. Bei Extrapolation auf gröfsere Verdünnung erhält man den Werth 314 (ber. 311). *1,2-Dibrommethoxylpropylen*, $CHBr:CBr.CH_2OCH_3$, wird aus dem soeben beschriebenen Körper durch Natriummethylat gewonnen; er siedet

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 629—632. — [2]) JB. f. 1892, S. 1058.

bei 175 bis 177° (745 mm); $d_0 = 1{,}903$. Durch Molekulargewichtsbestimmung in Essigsäure und Analyse wird die Zusammensetzung bestätigt. Bei Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol entsteht Methoxylallylen. Er addirt in der Kälte langsam Brom und liefert unter Anderem das bei 140 bis 145° (20 mm) siedende Tetrabromid, $CHBr_2 . CBr_2 . CH_2OCH_3$, dessen Molekulargewicht zu 396 gefunden wurde. *1-Brommethoxylallylen*, $CBr \vdots C . CH_2OCH_3$, entsteht bei der Einwirkung von trockenem Kalihydrat auf 1,2-Dibrommethoxylpropylen. Siedep. 40° (20 mm), 125 bis 126° (740 mm). Farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, die mit rufsender Flamme brennt. Molekulargewicht gef. 142, ber. 147. *Btz.*

R. Otto und K. Mühle. Beitrag zur Frage der Analogie im Verhalten von Halogenalkylen gegen Natrium und ähnlich wirkende Metalle einerseits und Mercaptide andererseits[1]. — Während die Dihalogensubstitutionsproducte aller Alkylene mit weniger als vier Kohlenstoffatomen beim Behandeln mit Natriummercaptiden die Dithioäther liefern, setzen sich, wie Otto fand, diejenigen höherer Alkylene mit Mercaptiden unter Bildung von Alkylenen und Disulfiden um, z. B. $C_3H_8Br_2 + 2C_6H_5SNa = 2NaBr + C_3H_6 + (C_6H_5)_2S$. Zum Vergleiche wurde das Verhalten dieser Alkylenhaloide gegen freie Metalle (Natrium, Magnesium, Zink) untersucht. Propylidenbromid wird durch Natrium in complicirter Weise zerlegt. Isobutylenbromid liefert auffallender Weise ebenfalls kein Isobutylen. Ebenso wenig Pseudobutylenbromid. Dagegen entstanden die Kohlenwasserstoffe leicht bei Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol. β-Hexylenbromid lieferte mit metallischem Natrium glatt Hexylen. Aus einer Tabelle, in der die Art und Weise der Reactionen mit Metallen einerseits, die Fähigkeit, Thioäther zu bilden, wie sie sich aus früheren Arbeiten ergiebt, andererseits zusammengestellt ist, geht hervor, dafs alle Halogenalkyle mit weniger als vier Kohlenstoffatomen sowohl mit Natriummercaptiden, als auch mit Natrium Alkylene liefern, wohingegen nicht alle höheren Halogenalkyle, die mit Natriummercaptiden Alkylene liefern, auch mit freiem Natrium entsprechend reagiren. Die Annahme, dafs bei der Reaction mit Natriummercaptiden intermediär Dithioäther entstehen, ist nicht zulässig. *Btz.*

V. Chiminello. Ueber die Geschwindigkeit der Reaction zwischen Aethyljodid und Silbernitrat in äthylalkoholischer und methylalkoholischer Lösung[2]. — Die Geschwindigkeit der Re-

---

[1] J. pr. Chem. [2] 51, 517—521. — [2] Gazz. chim. ital. 25, II, 410—418.

action: $C_2H_5J + AgNO_3 = AgJ + C_2H_5NO_3$, wurde in Aethylalkohol bei 0°, 10° und 15°, in Methylalkohol bei 0° gemessen. Die Mischung der in den betreffenden Solventien gelösten Componenten wurde, nachdem sie die gewünschte Zeit reagirt hatte, zur Unterbrechung der Reaction in Wasser gegossen und das unverbrauchte Silbernitrat nach Volhard titrirt. Es ergab sich für die obige Reactionsgleichung bei 0° in Aethylalkohol eine genügende Reactionsconstante. Bei höherer Temperatur nimmt der Werth indessen mit wachsender Reactionsdauer ständig ab. Für Methylalkohol ist die Geschwindigkeit an sich gröfser; indessen wird auch hier eine Abnahme mit wachsender Reactionsdauer constatirt. Die Inconstanz wird durch Nebenreactionen, z. B. $C_2H_5J + CH_3OH = CH_3J + C_2H_5OH$, erklärt; die gröfsere Reactionsgeschwindigkeit in Methylalkohol steht im Einklange mit Beobachtungen anderer Forscher (Carrara). *Btz.*

Nitroso- und Nitroderivate.

M. Konowalow. Daten über das Lichtbrechungsvermögen der Stickstoffverbindungen [1]. — Verfasser giebt eine Zusammenstellung der Daten über Refractionsvermögen der Nitroverbindungen und Amine. Aus der berechneten Atomrefraction nach der Formel von Lorentz zieht er folgende Schlüsse: Die Gröfse der Atomrefraction für NO_2 in den Nitroparaffinen ist im Mittel = 6,710. In den phenylirten Nitroverbindungen ist sie fast dieselbe; in der Naphtenreihe ist sie schon etwas höher, = 6,838. In den Bromnitroverbindungen fällt die Zahl bedeutend, = 6,285, während sie bei directer Verbindung der Nitrogruppe mit der Phenylgruppe bis auf 7,4 steigt. — Die primären Amine der Fettreihe geben die mittlere Atomrefraction für den Stickstoff = 2,606, die phenylirten Amine geben eine nahe Gröfse = 2,501. In der Naphtenreihe steigt die Zahl auf 2,838. Berechnet man aus diesen Daten die Gröfse der Atomrefraction für den Sauerstoff in den Nitroverbindungen, so erhält man in allen Fällen fast dieselbe Gröfse, im Mittel = 2,049, welche sich von allen für den Sauerstoff von Konradi berechneten Daten unterscheidet. *Tit.*

M. Konowalow. Nitrirende Wirkung der Salpetersäure auf den Charakter gesättigte Verbindungen besitzender Kohlenwasser-

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 412—421.

stoffe und deren Derivate[1]. — Die im Folgenden benutzte Methode zur Darstellung aliphatischer Nitrokörper war die Erhitzung der betreffenden Substanz mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr bei verschiedener Temperatur und Versuchsdauer. Die Trennung der Reactionsproducte wurde mittelst Sodalösung bewerkstelligt, während unangegriffene Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf abgetrieben wurden. Die primären und secundären Nitroverbindungen wurden über die Alkalisalze gereinigt. I. *Tertiäres Nitrodiisobutyl*, $C_8H_{17}NO_2$, Siedep. 201 bis 202°; d_0^0 0,9396, d_0^{20} 0,9205. n_D[20°] 1,43156. Molekularrefraction 44,76. Daraus mit Zink und Salzsäure ein bei 145° siedendes *Amin*, dessen *salzsaures Salz* aus Aether in vielseitigen Täfelchen, aus Alkohol und Petroläther in dünnen Nadeln vom Schmelzp. 157 bis 160° krystallisirt. Ein *Chloroplatinat* wurde in orangegelben Blättchen erhalten. Als Nebenproduct bei der Nitrirung wurde ein krystallinischer Körper vom Schmelzp. 125 bis 126° beobachtet. *Nitrodiisobutyl*, $C_8H_{17}NO_2$, in Aetzalkalien unlöslich, aus Benzol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 124 bis 125°. Bei der Reduction entsteht ein *Diamin*, eine starke, rauchende Base, deren chlorwasserstoffsaures, salpetersaures und platinchlorwasserstoffsaures Salz dargestellt wurde. Aus Diisopropyl wurde ein *Dinitrokörper* vom Schmelzp. 206 bis 208° gewonnen. Dieser sowie das Dinitrodiisobutyl bilden Repräsentanten von unzweifelhaft reinen Dinitroverbindungen der Fettreihe. II. *Nitrodiisoamyl* (tertiäres) aufser zwei Nebenproducten aus Diisoamyl. Siedep. 125° (22,5 mm) unter geringer, bei 235 bis 237° (749 mm) unter starker Zersetzung. d_4^{20} 0,9092. In einer Schnee-Kochsalzmischung erstarrt die Flüssigkeit nicht. Mit Zinn und Salzsäure wurde das *Amin* vom Siedep. 190° erhalten. III. *Phenyldimethylnitromethan*, $C_6H_5C(NO_2)(CH_3)_2$, aus Isopropylbenzol. Siedep. 125 bis 127° (15 mm), bei 224° unter starker Zersetzung bei Atmosphärendruck. d_0^0 1,1176, d_0^{20} 1,1025. Giebt die Liebermann'sche Reaction. IV. *Nitronormalbutylbenzol*, $C_6H_5CHNO_2(CH_2)_2CH_3$, aus Normalbutylbenzol. Siedep. 151 bis 152° (25 mm) ohne Zersetzung, bei 250 bis 256° (758 mm) mit starker Zersetzung. d_0^0 1,0756, d_0^{20} 1,0592; n_D[20°] = 1,507464. Molekularrefraction 50,33. Farblose Flüssigkeit, welche in Schnee und Salz nicht fest wird. Giebt mit salpetriger Säure die Pseudonitrolreaction, mit Brom ein *Monobromid* (Schmelzp. 55 bis 56°), mit Ferrisalz die Konowalow'sche

---

[1] Ber. 28, 1852—1865; vgl. auch JB. f. 1894, S. 769.

Reaction (vgl. nachfolgendes Referat). Durch Reduction wird aufser einem Neutralkörper ein *Amin* vom Siedep. 220 bis 220,5° und der Dichte d_0^0 0,9505, d_0^{20} 0,9367 erhalten, von dem das chlorwasserstoffsaure, das oxalsaure und das platinchlorwasserstoffsaure Salz (Schmelzp. 184 bis 184,5°) beschrieben werden. *Nitroisobutylbenzol*, $C_6H_5CHNO_2CH(CH_3)_2$, aus Isobutylbenzol in äufserst geringer Ausbeute, als farbloses, schwach riechendes Oel, das in Schnee und Salz nicht erstarrt. Siedep. 145 bis 146° (25 mm), bei Atmosphärendruck bei 244° unter starker Zersetzung. n_D [20°] 1,50746; Molekularrefraction 50,52. Giebt die Pseudonitrolreaction und ein öliges *Monobromid*: d_0^0 1,4525, d_0^{20} 1,4333; n_D [20°] 1,55172; Molekularrefraction 57,538. Das Natrium-, Kaliumsalz, sowie die Salze einiger Schwermetalle werden beschrieben. Die ätherische Lösung des Silbersalzes reagirt mit organischen Halogenverbindungen. Das mit Zinkstaub in alkalischer Lösung erhaltene *Amin* siedet bei 213,5 bis 215°; d_0^0 0,9390, d_0^{20} 0,9199; n_D [20°] 1,51226; Molekularrefraction 48,623. Von Salzen wird das chlorwasserstoffsaure Salz (Schmelzp. 275 bis 277°), das salpetersaure, das oxalsaure (Schmelzp. 120,5 bis 122°), das pikrinsaure (Schmelzp. 166 bis 168°) und das platinchlorwasserstoffsaure Salz beschrieben. *Nitrotertiärbutylbenzol* wurde mit Hülfe einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 bei 130° in unreiner Form erhalten. Es zeigt die Reaction der Nitrolsäuren und giebt ein Ferri-, Cupri-, Kalium- und Natriumsalz. V. *Nitrodibenzyl*, $C_6H_5CHNO_2CH_2C_6H_5$, aus Dibenzyl, liefert ein Ferrisalz, ein Cuprisalz, ein Bromid und ein *Amin*, dessen salzsaures Salz bei 251,5 bis 252,5° schmilzt und dessen platinchlorwasserstoffsaures Salz mit 2 Mol. Wasser krystallisirt. VI. *Phenylnitromethan*, $C_6H_5CH_2.NO_2$, aus Toluol; gelbe, sehr schwach riechende Flüssigkeit, welche in Schnee und Salz nicht erstarrt. Siedep. 141 bis 142° (35 mm) unter schwacher Zersetzung, bei Atmosphärendruck bei 225 bis 227° unter starker Zersetzung. d_0^0 1,1756, d_0^{20} 1,1598; n_D [20°] 1,53230; Molekularrefraction 36,61. Zeigt die Reaction der Nitrolsäuren. Das Ferri-, Cupri- und Silbersalz wurde dargestellt. Das *Amin*, Benzylamin, siedet bei 182° und hat die Dichte d_0^{20} 0,9797; n_D [20°] 1,54015; Molekularrefraction 34,275; das *salzsaure Benzylamin* schmilzt je nach der Art der Erhitzung bei 246 bis 250° oder bei 255 bis 256° oder, wenn einmal erstarrt, bei 230 bis 235° bezw. 220 bis 225°. VII. *Xylylnitromethan*, $C_6H_3{<}^{(CH_3)_2}_{CH_2NO_2}$, aus Mesitylen, schmilzt bei 46 bis 47°; in Aether, Benzol, Alkohol

leicht, in Petroläther schwer löslich. Alkalimetallsalze und Salze von Schwermetallen werden angegeben, ferner ein flüssiges Monobromid. Das *Amin* siedet bei 220 bis 221°; d_0^0 0,9631, d_0^{20} 0,9500; n_D [20,5°] 1,53046; Molekularrefraction 43,927. Das salzsaure Salz schmilzt bei 245 bis 246°, das salpetersaure bei 180°, das platinchlorwasserstoffsaure wurde analysirt. Aus den angeführten Thatsachen werden folgende Schlüsse gezogen: 1. läfst sich in der Fettreihe die CH-Gruppe leichter nitriren; 2. tritt in der aromatischen Reihe bei Anwendung schwacher Salpetersäure die NO_2-Gruppe vorwiegend an das C-Atom, das die Phenylgruppe trägt; 3. die Methylgruppen werden schwerer als andere nitrirt, auch wenn sie unmittelbar an Phenyl gebunden sind; 4. am schwersten, wenn sie nicht an Phenyl gebunden sind; 5. werden mit schwacher Salpetersäure Mononitroverbindungen weiter nitrirt; 6. die erste Oxydationsphase der Kohlenwasserstoffe mittelst Salpetersäure ist die Nitrirung; 7. die Reinigung der primären und secundären Nitroverbindungen gelingt gut nur durch Zersetzung ihrer Salze mit Schwefelwasserstoff, Kohlensäure oder Borsäure; 8. bei der Reduction der Nitrokörper resultiren stets neben den Aminen Neutralkörper. VIII. In offenen Gefäfsen bei Anwendung von Salpetersäure derselben Concentration gelingt die Nitrirung auch, wenn auch langsamer und in schlechterer Ausbeute. *Btz.*

M. Konowalow. Ueber eine empfindliche Reaction der primären und secundären Nitroverbindungen [1]). — Die V. Meyer'sche Reaction mit salpetriger Säure versagt bei den höher molekularen Derivaten. Der Verfasser benutzt die rothe Färbung, welche die Ferriverbindungen der betreffenden Substanzen geben, zum Nachweis derselben. Je höher das Molekulargewicht der Substanz ist, desto weniger löslich ist ihr Eisensalz in Wasser, desto löslicher aber in Aether, Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Zur Ausführung der Probe behandelt man die zu untersuchende Substanz mit möglichst wenig Kalilauge oder Natriumalkoholat, löst das Alkalisalz in Wasser und setzt tropfenweise Eisenchlorid zu. Die Reaction ist sehr empfindlich. Die isomeren Ester der salpetrigen Säure reagiren nicht. *Btz.*

V. Meyer. Ueber Natriumnitroäthan [2]). — J. U. Nef [3]) hatte aus der von ihm gemachten Beobachtung, dafs beim Ansäuern von Natriumsalzen der Nitroparaffine der Nitrokörper nicht oder nur unvollkommen regenerirt wurde, den Schlufs gezogen, dafs

---

[1]) Ber. 28, 1850—1852; J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 453—455. — [2]) Ber. 28, 202—204. — [3]) JB. f. 1894, S. 764 ff.

Salze dieser Körper einen ganz anders constituirten Rest enthalten, als die freien Nitroparaffine. Hiergegen wendet sich der Verfasser, indem er darauf aufmerksam macht, dafs diese Schlufsfolgerung unzutreffend und die Beobachtungen nur bedingt richtig sind, insofern nämlich, als, falls eine derartige Umwandlung stattfinde, gar kein Nitroparaffin zurückgewonnen werden könne, wohingegen die Ueberführung in das Natriumsalz für die nichtflüchtigen Nitroparaffine direct zur Reingewinnung dieser Körper (Nitroäthylalkohol, 1,3-Dinitropropan, Nitropropylen) benutzt wird. Ferner wird gezeigt, dafs beim vorsichtigen Ansäuern in der Kälte aus Natriumnitroäthan neben wenig Aethylnitrolsäure 57 Proc. der theoretischen Menge Nitroäthan regenerirt werden. Bei der Ausführung der Reaction in etwas gröfserem Mafsstabe (4,4 g Natriumnitroäthan) wurden als Nebenproduct nur noch 7,2 Proc. des nach der Nef'schen Reaction berechneten Stickoxyduls aufgefangen und 60,8 Proc. Nitroäthan wiedergewonnen, während, wenn zum Ansäuern Essigsäure verwendet wurde, überhaupt kein Stickoxydul nachweisbar war. *Btz.*

L. Henry. Synthetische Bildung der nitrirten Alkohole [1]). — In Folge der Aehnlichkeit des Nitromethans mit Cyanwasserstoff hoffte Verfasser durch Anlagerung desselben an Aldehyde und Ketone zu den primären, secundären und tertiären Nitroalkoholen zu gelangen. Nitromethan und Aethanal lösen sich eines im anderen, ohne dafs eine Reaction eintritt. Der Zusatz einer kleinen Menge von Kalihydrat ruft indessen eine höchst stürmische Reaction hervor. Die Wirkung des Kaliumcarbonats ist weniger heftig. Der Reactionsmasse entzieht man das Additionsproduct durch Ausschütteln mit Aether. Nach dem Verdampfen des Aethers wird im Vacuum destillirt. *Mononitroisopropylalkohol*, $CH_3.CH<{OH \atop CH_2.NO_2}$, der auf diese Weise aus Acetaldehyd und Nitromethan erhalten wurde, ist eine farblose, klare, dickliche Flüssigkeit mit schwachem Geruch und besonderem, starkem, bitterem Geschmack nach Knoblauch, die in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich ist. Spec. Gew. bei 18° = 1,1910. Bei — 60° wird der Alkohol allmählich krystallinisch. Schmelzpunkt ca. — 20°. Siedepunkt unter 30 mm Druck 112°. Der Nitroisopropylalkohol brennt wie das Nitromethan mit gelbgrüner Flamme. Mit Acetylchlorid reagirt derselbe unter Bildung des *Acetylderivates*, das bei derselben Temperatur wie der Alkohol siedet. Spec. Gew.

---

[1]) Compt. rend. 120, 1265—1268; Bull. acad. roy. Belg. [3] 29, 834—842.

bei 15° = 1,1670. Das mit Phosphorpentachlorid erhältliche *Nitroisopropylchlorid* ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 172° siedet. Spec. Gew. bei 15° = 1,2361. Das *Nitrolderivat*, $CH_3.CHOH.C{<}^{NO_2}_{NOH}$, löst sich in Kalilauge mit rother Farbe. Das Nitromethan, welches auf Polyoxymethylen und Paraldehyd träge einwirkt, reagirt mit Methanal in wässeriger Lösung noch lebhafter als mit Aethanal. Das Product ist ein fester, krystallinischer Körper, der in Wasser, Alkohol und Aceton löslich, in Aether wenig löslich ist. Schmelzp. 140°. Verfasser vermuthet in dieser Substanz den Aether des *Nitroäthylalkohols*, $(NO_2CH_2.CH_2)_2O$. Mit Propanal in Gegenwart von Wasser reagirt dagegen das Nitromethan nicht so heftig. Der entstandene secundäre *Nitrobutylalkohol*, $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.NO_2$, ist in seinen Eigenschaften dem Nitroisopropylalkohol sehr ähnlich. Mit höheren Aldehyden ist zur Reaction die Anwesenheit von Kaliumhydroxyd erforderlich. Mit *Propanon* (Aceton) verbindet sich das Nitromethan selbst in Gegenwart von Kaliumhydroxyd nicht. Es scheint daraus hervorzugehen, dafs das Additionsvermögen durch den Wasserstoff der –CHO-Gruppe bedingt wird. Vermuthlich kommt allen primären und secundären Nitroparaffinen die Eigenschaft zu, sich mit Aldehyden zu verbinden. Es ist sogar anzunehmen, dafs den Nitroalkoholen selbst diese Eigenschaft zukommt, wenn sie die Gruppen $-CH_2.NO_2$ oder $>CH.NO_2$ enthalten, was der Verfasser auch in der That bei dem Nitroisopropylalkohol constatiren konnte, der sich leicht mit Methanal und Aethanal vereinigt. Die Additionsfähigkeit an Aldehyde ist bei dem Nitromethan gröfser als bei dem Cyanwasserstoff. Dieselbe geht aber durch Substitution der Wasserstoffatome im Nitromethan zurück. Während sich Cyanwasserstoff nur mit 1 Mol. Aldehyd verbinden kann, reagirt das Nitromethan mit mehreren Molekülen desselben. *Kb.*

Louis Henry. Ueber die Condensation des Formaldehyds mit Nitroparaffinen [1]). — A. 1 Mol. Nitromethan (20 g) liefert mit 3 Mol. Formaldehyd (75 g Lösung), wenn die Reaction mit etwas Kaliumcarbonat eingeleitet wird, unter heftiger Erwärmung *tertiäres dreifach hydroxylirtes Nitrobutan* (*Nitroisobutylglycerin*), $H_3C.NO_2 + 3CH_2O = NO_2.C\vdots(CH_2OH)_3$; weifse Nadeln oder Prismen, löslich in Wasser und fast allen organischen Lösungsmitteln; wenig löslich in Aether. Schmelzp. 158 bis 159°. Das Molekulargewicht in Wasser wurde kryoskopisch bestimmt (Paul

[1]) Compt. rend. 121, 210—213; Bull. acad. roy. Belg. [3] 30, 25—32.

Henry). Die Zwischenproducte bei dieser Synthese, $NO_2.CH_2.CH_2OH$ und $NO_2.CH:(CH_2OH)_2$, konnten nicht erhalten werden. B. Aus 1 Mol. Nitroäthan und 2 Mol. Formaldehyd gewinnt man unter gleichen Bedingungen *tertiäres zweifach primärhydroxylirtes Nitrobutan*, $NO_2.C{<}^{CH_3}_{(CH_2OH)_2}$, nahezu quantitativ; löslich in Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton; verhältnifsmäfsig schwer löslich in Aether. Schmelzp. 139 bis 140°. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab stimmende Werthe. C. Aus secundärem Nitropropan und 1 Mol. Formaldehyd erhält man, wenn auch in weniger heftig verlaufender Reaction, das aus Wasser, Aether oder Methylalkohol in Nadeln oder Lamellen krystallisirende *tertiäre monohydroxylirte Isobutan* (*Mononitroisobutylalkohol*), $NO_2.C{<}^{(CH_3)_2}_{CH_2OH}$, vom Schmelzp. 82°. In Wasser ist es weniger löslich als die vorhergehenden Körper, in Aether leichter löslich. Analysen und Molekulargewichtsbestimmung bestätigen die Zusammensetzung. Die dargestellten Körper, zu denen noch das *tertiäre Nitrobutan* kommt, bilden eine Reihe von Derivaten, deren Geschmack gleichmäfsig kühlend und schwach bitter ist, deren Löslichkeit in Wasser und deren Schmelzpunkt mit der Zahl der Hydroxylgruppen zunimmt. *Btz.*

Alfred Werner und H. Buss. Beobachtungen über Nitrolsäuren[1]). — I. *Ester von Nitrolsäuren.* Alkylester von Nitrolsäuren waren nicht darstellbar; dagegen gelang es, Acylverbindungen zu fassen. *Amylnitrolsäurebenzoylester*,

$$\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_3.C.NO_2 \\ \qquad\qquad\quad \ddot{} \\ \qquad\qquad NO.COC_6H_5. \end{array}$$

Die nach V. Meyer[2]) dargestellte alkalische, rothe Lösung der Amylnitrolsäure wurde mit Benzoylchlorid geschüttelt und der abgeschiedene, weifse Körper aus Aether umkrystallisirt. Sehr beständige Prismen vom Schmelzp. 83°. *Aethylnitrolsäurebenzolsulfonester*,

$$\begin{array}{l} CH_3.C.NO_2 \\ \qquad\ \ddot{} \\ \quad NOSO_2C_6H_5, \end{array}$$

durch Schütteln einer verdünnten, alkalischen Lösung von Aethylnitrolsäure mit Benzolsulfonchlorid. Der in würfelförmigen Krystallen aus Aether erhaltene, ebenfalls sehr beständige Körper schmilzt bei 90 bis 91°. — II. *Umsetzungen der Aethylnitrolsäure*

---

[1]) Ber. 28, 1280—1282. — [2]) JB. f. 1875, S. 250.

mit Salzsäure. Die farblose Lösung von Aethylnitrolsäure wurde beim Einleiten von Salzsäure zunächst dunkelbraunroth, dann heller und zum Schlusse grün; dabei trat deutlicher Geruch nach salpetriger Säure auf. Nach dem Abdunsten des Aethers gelang es, einen Körper $C_2H_5NOCl_2$ vom Schmelzp. 141° zu isoliren, der durch Ersatz der Nitrogruppe durch Chlor entstanden als *salzsaures Salz des Hydroximsäurechlorids* gedeutet werden kann:

$$\begin{array}{c} CH_3.CCl \\ \vdots \\ NOH.HCl \end{array}$$

Btz.

Alkohole.

Berthelot. Ueber die Thermochemie der Alkohole[1]. — Verfasser behandelt in ausführlicher Weise an einer grofsen Reihe von Beispielen die bei den Alkoholen und ihren Derivaten obwaltenden thermochemischen Verhältnisse. *Kb.*

M. Tsukamoto. Ueber Giftwirkung verschiedener Alkohole[2]. — Das kurz gefafste Referat lautet: Durch Untersuchungen an Algen, Phanerogamen, Mikroben, Infusorien, Crustaceen und niederen Wirbelthieren kommt Verfasser zu folgenden Schlüssen. Die Beobachtungen an niederen Thieren stimmen im Wesentlichen mit den an Warmblütern gemachten überein. Die Giftwirkung gesättigter Alkohole steigt mit der Zunahme des Kohlenstoffes im Molekül, demnach ist Aethylalkohol giftiger als Methylalkohol. Isomere Alkohole wirken zuweilen verschieden; Isopropylalkohol ist giftiger als der normale Alkohol. Ungesättigte Alkohole sind giftiger als die gesättigten. *Kb.*

Edward H. Keiser und Mary B. Breed. Die Wirkung von Magnesium auf die Dämpfe von Alkoholen und eine neue Methode zur Darstellung von Allylen[3]. — Die Verfasser haben die Einwirkung des Magnesiums auf sauerstoffhaltige organische Verbindungen studirt und dabei gefunden, dafs solche Körper, wie Alkohole, Säuren, Ketone, mit Magnesium bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur unter Erglühen des Metalls reagiren. Insbesondere ist die Reaction mit verschiedenen Alkoholen geprüft worden, wobei eine bequeme Methode zur Darstellung des Allylens aufgefunden wurde. Bei den Versuchen wurden die in einem Schiffchen befindlichen Magnesiumfeilspäne in einer Verbrennungs-

[1]) Ann. chim phys. [7] 6. 5—59. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. 2, 18—19; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 657. — [3]) J. Frankl. Inst. 139, 304—309.

röhre, durch welche die Alkoholdämpfe hindurch gingen, erhitzt, nachdem zuvor die Luft durch Alkoholdämpfe ausgetrieben war. Die Reaction wurde eingeleitet, indem das Magnesium am Ende des Schiffchens erhitzt wurde. Bei genügend hoher Temperatur beginnt es alsdann zu erglühen, was sich durch die ganze Masse fortsetzt. Das Schiffchen bleibt bis zur Abkühlung in den Alkoholdämpfen. Die während des Erglühens gebildeten Gase wurden gesammelt und analysirt. *Methylalkohol.* Die Reaction ist sehr lebhaft. Der Rückstand ist tiefschwarz und entwickelt beim Eintragen in Wasser langsam, nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniumchlorid indessen rasch ein Gas, das an seinem Geruch und durch seine Reaction mit ammoniakalischer Kupfer- wie Silberlösung als *Allylen* erkannt wurde. Die beim Erglühen des Magnesiums entstandenen gasförmigen Producte waren:

CO_2	0,8 Proc.
CO	0,6 „
CH_4	19,7 „
H	78,9 „

Diese Reaction ist wesentlich verschieden von der, welche sich bei der Einwirkung der Methylalkoholdämpfe auf Zinkstaub[1]) oder Eisen abspielt, denn hier besteht das Gasgemisch aus:

CO_2	3,8 Proc.
CO	26,8 „
CH_4	1,6 „
H	67,4 „

Aethylalkohol wird in ähnlicher Weise durch Magnesium zersetzt. Der Rückstand entwickelt mit Wasser und einigen Tropfen Ammoniumchloridlösung Allylen. Das während der Reaction gesammelte Gasgemisch enthält:

CO_2	0,0 Proc.
CO	0,4 „
C_2H_2.	10,0 „
C_2H_4.	4,0 „
CH_4	11,1 „
H	72,9 „

Nach Jahn wird Aethylalkohol durch Zinkstaub bei niederer Temperatur in Aethylen und Wasser zersetzt, welch letzteres weiter zu Wasserstoff reducirt wird. Bei höherer Temperatur bildet sich Wasserstoff, Methan und Kohlenoxyd. Bei Anwendung von Eisen haben die Verfasser ein Gasgemisch erhalten, das in

[1]) Vgl. W. Jahn: Monatsh. Chem. 1, 378; JB. f. 1880, S. 390.

seiner Zusammensetzung demjenigen gleicht, das durch Zinkstaub bei höherer Temperatur entsteht:

CO_2	0,5 Proc.
CO	18,0 „
$C_2H_2 + C_2H_4$	4.0 „
CH_4	13,0 „
H	63.8 „

Propylalkohol verhält sich Magnesium gegenüber wie die beiden anderen Alkohole. Der schwarze Rückstand liefert bei gewöhnlicher Temperatur auf Zusatz von Wasser eine gröfsere Menge von Allylen als die beiden anderen Alkohole, so dafs die Verfasser diesen Versuch als Vorlesungsversuch empfehlen, der jedenfalls der üblichen Bildungsweise aus Propylenbromid vorzuziehen ist. Das während der Reaction erhaltene Gasgemisch enthielt:

CO_2	0,6 Proc.
CO	16,4 „
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe . . .	16,7 „
Gesättigte „	23,6 „
H	42,7 „

Mit Zinkstaub erhielt Jahn Propylen und Wasserstoff als Hauptproduct. *Allylalkohol* eignet sich noch besser für die Herstellung des Allylens als der n-Propylalkohol. Der Magnesiumrückstand liefert hier wie auch beim Propylalkohol etwas Acetylen, was aber beim Passiren des Gasgemisches durch mehrere, Silbernitratlösung enthaltende Waschflaschen schon in der ersten Flasche zurückgehalten wird. *Isopropylalkohol* giebt bei der Zersetzung mit Magnesium einen Rückstand, der bei Behandlung mit Wasser und Ammoniumchlorid neben Wasserstoff noch Acetylen und Allylen entwickelt. Der *Amylalkoholrückstand* lieferte nur wenig Allylen. Die Verfasser beabsichtigen, diese Reaction auch noch mit anderen Alkoholen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen vorzunehmen. *Kb.*

A. Brochet. Einwirkung der Halogene auf Methylalkohol[1]). — *Chlor* wirkt in der Kälte um so leichter ein, je mehr Wasser in dem Methylalkohol enthalten ist. So hat ein 99,5 proc. Alkohol für die Reaction das Sonnenlicht nöthig, während ein 20 bis 40 Proc. Wasser enthaltender Alkohol bei diffusem Lichte explosionsartig unter Flammenerscheinung reagirt. Zur Erzielung eines glatten Verlaufes der Reaction wurde feuchtes Chlor bei diffusem Lichte in 99,5 proc. Alkohol eingeleitet. Hierbei bildet

[1]) Compt. rend. 121, 130—133; Bull. soc. chim. [3] 13, 681—689.

sich im Wesentlichen Formaldehyd oder vielmehr Chlormethylalkohol, CH_2ClOH, der weiter durch die Salzsäure in symmetrischen *Dichlormethyläther*, $CH_2Cl.O.CH_2Cl$, umgewandelt wird. Dieser Aether wird durch Wasser in Salzsäure und Formaldehyd zersetzt, welche beide volumetrisch bestimmt werden können, indem man zunächst die Salzsäure mit Lauge unter Anwendung von Methylorange als Indicator titrirt und sodann nach Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat von Neuem titrirt. Während der Reaction entwickeln sich reichliche Mengen in Wasser unlöslicher Gase, die 5 bis 20 Proc. CO_2 und 50 bis 80 Proc. CO enthalten. Bei der Einwirkung des Chlors in der Hitze bildet sich nicht der genannte Chlormethyläther, sondern in Folge des überschüssigen Alkohols *Methylal* und ferner Methylchlorid, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Die Reaction geht ebenfalls unter Flammenerscheinung explosionsartig vor sich. *Einwirkung von Brom.* Bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlichte findet selbst nach Monaten keine wesentliche Reaction statt. Bei 100° ist sie auch noch sehr schwach. Bei 130 bis 150° ist sie indessen ziemlich energisch. 1 Thl. Brom wird von 2 Thln. Methylalkohol rasch entfärbt. Das Hauptproduct dabei ist das Methylbromid. Aufserdem bilden sich noch kleine Mengen von CO_2, CO und HCOOH, die beiden letzteren aber nur bei ungenügender Menge von Brom. *Einwirkung von Jod.* Dasselbe wirkt nur sehr langsam ein. Bei 180 bis 200° bildet sich Kohlendioxyd und Jodwasserstoff. Letzteres liefert dann etwas Methyljodid. Unter diesen Bedingungen konnte die merkwürdige, anhydrisirende Eigenschaft des Jods constatirt werden, indem es eine gröfsere Menge von Methylalkohol durch Wasserentziehung in *Dimethyläther* zu verwandeln vermochte, der durch seine Löslichkeit in Wasser und Schwefelsäure ausgezeichnet ist. Auf diese Weise können leicht grofse Mengen dieses Aethers dargestellt werden, indem man den Alkohol mit 5 Proc. Jod erhitzt. *Kb.*

N. Caro. Ueber eine Synthese des Alkohols[1]). — Es wird eine Methode beschrieben, durch die man auf Umwegen von dem aus Calciumcarbid erhältlichen Acetylen zum Alkohol gelangt. Zu diesem Zweck leitet der Verfasser das Acetylen durch drei mit concentrirter Jodwasserstoffsäure gefüllte Flaschen. Das Product ist das bei 175° siedende Aethylidenjodid, CH_3CHJ_2, welches mit Aether extrahirt wird. Die Ausbeute beträgt 55 bis 58 Proc. Dieses Aethylidenjodid ist auf verschiedene Weise in

[1]) Chem. Ind. **18**, 226—227.

Alkohol umgewandelt worden. So entsteht beim Kochen mit concentrirter Kalilauge neben Acetylen Aethylalkohol und Kaliumacetat, wobei anscheinend Acetaldehyd als Zwischenproduct auftritt:

$$CH_3CHJ_2 + 2KHO = 2KJ + 2H_2O + C_2H_2,$$
$$CH_3CHJ_2 + 2KHO = 2KJ + CH_3CH<{}^{OH}_{OH},$$
$$CH_3CH(OH)_2 = CH_3CHO + H_2O,$$
$$2CH_3CHO + KHO = CH_3COOK + CH_3CH_2OH.$$

Auf diese Weise wurden 70 g Alkohol in kurzer Zeit und in einer Operation hergestellt. Zersetzte man indessen das Jodid mit Silberoxyd, so entwickelte sich nur sehr wenig Acetylen, und nach dem Kochen mit Kalilauge wurden fast 90 Proc. Alkohol und essigsaures Kali erhalten. Auch durch Wasser allein läfst sich das Jodid verseifen, wenn man es mit demselben im geschlossenen Rohre auf 140 bis 150° erhitzt, wobei ein Gemisch von Acetaldehyd, Jodwasserstoffsäure, Jodäthyl und unverändertem Jodid erhalten wird. Durch Bindung des Jodwasserstoffs, welches nach Ansicht des Verfassers die Rückbildung des Aldehydes zu Jodid veranlafst, und durch Reduction des Aldehyds, indem man äquivalente Mengen von Jodid und Zinkoxyd, sowie die zweifache Menge Zinkstaub und die 10- bis 15fache Menge Wasser auf 130 bis 150° erhitzt, ist die Ausbeute bis zu 70 Proc. erhöht worden. Der Alkohol ist nach zweimaliger Destillation rein. In einer später erschienenen Berichtigung[1]) bemerkt der Verfasser, dafs die Ausbeute von Aethylidenjodid von 55 bis 58 Proc. sich auf das erhaltene Rohproduct bezieht und nicht auf das angewandte Acetylen bezw. den Jodwasserstoff, sowie dafs über die Absorption von Acetylen durch Jodwasserstoffsäure von Krüger und Pückert umfassende Versuche angestellt worden sind. Weiterhin führt der Verfasser an, dafs die in seiner Mittheilung enthaltene Angabe, dafs nämlich beim Kochen des Aethylidenjodids mit Kalilauge oder beim Verseifen desselben mit Silberoxyd und nachfolgendem Kochen des Productes mit Kalilauge in Folge der Zersetzung des intermediär auftretenden Aldehydes Alkohol entstehe, nicht den Thatsachen entspricht. Bei der Verseifung wird wohl Aldehyd gebildet, aber derselbe geht nur durch Reduction und nicht durch Kochen mit Kalilauge in Alkohol über. Bei ungenügender Menge von Alkali entsteht Kaliumacetat und Aldehydharz, aufserdem bleibt Aldehyd unverändert, bei gröfserer Menge dagegen entsteht nur Aldehylharz und Kaliumacetat. *Kb.*

[1]) Chem. Ind. 18, 454.

G. Rivière und Bailhache. Versuche über die directe Darstellung von reinem Aethylalkohol aus Asphodelus ramosus und Scilla maritima durch Gährung mittelst reiner cultivirter Weinhefe[1]). — Die Verfasser haben früher aus dem Safte der Rüben und aus Getreidemost durch Gährung mit Hülfe von reiner cultivirter Weinhefe guten Alkohol erhalten. Diese Versuche wurden auch mit den oben genannten Pflanzen angestellt, um zu erfahren, ob sich unter diesen Umständen reiner Alkohol gewinnen lasse. Die Resultate waren befriedigend. Asphodelus ramosus wächst in Algier wild. Die Zwiebeln wurden zerschnitten und mit warmem Wasser extrahirt. Der erhaltenen, zum Kochen erhitzten Flüssigkeit wurden nach dem Erkalten 2 Proc. Kalk zugesetzt. Nach Verlauf von 48 Stunden bildet sich ein reichlicher Niederschlag, der abfiltrirt wurde. Das Filtrat war nach Entfernung des überschüssigen Kalkes mittelst Schwefelsäure klar und gelblich gefärbt. Die ausgelaugten Schnitzel wurden mit 2proc. Schwefelsäure zum Kochen erhitzt, um alle Amylverbindungen zu verseifen. Die filtrirte Flüssigkeit wurde wie oben zunächst mit Kalk, dann mit Schwefelsäure behandelt und hierauf mit dem ersten Filtrat vereinigt. Dieser Most wurde nun durch zweimaliges Aufkochen innerhalb zweier Tage sterilisirt und dann mit Burgunder Weifsweinhefe inficirt. Die Gährung beginnt sofort und ist nach vier bis fünf Tagen beendet. Durch Destillation wurde nunmehr ein 50- bis 55gradiger Alkohol erhalten, der wohl ein angenehmes Aroma, aber nicht den unangenehmen Geschmack besafs, der nach früheren Beobachtungen diesem Alkohol aus Asphodelus anhaften sollte. Dieselbe Methode wurde auch bei Scilla maritima mit dem gleichen Resultat angewandt. Der erhaltene Alkohol war indessen weniger fein als der aus Asphodelus. Die chemische Untersuchung des Alkohols hat ergeben, dafs in dem Product aus Scilla maritima auch gröfsere Mengen von Aldehyd enthalten sind als in dem aus Asphodelus. Furfurol enthielten beide nicht und höhere Alkohole nur in Spuren. Die beiden Pflanzen, welche in Algier und Tunis vorkommen, könnten demnach zur Entwickelung einer neuen Industrie daselbst beitragen. *Kb.*

W. Kerp. Notiz über die Fähigkeit des gewöhnlichen Alkohols, bei hoher Temperatur reducirend zu wirken[2]). — Natriumalkoholat vermag, wie Haller und Minguin[3]) beobachtet haben,

[1]) Compt. rend. 121, 659—662. — [2]) Ber. 28, 1476. — [3]) Compt. rend. 120, 1105; dieser JB., S. 988.

bei einer Temperatur von 200 bis 210° verschiedene Ketone zu reduciren. Verfasser bemerkt nun, dafs hierzu der Alkohol allein schon befähigt sei. Auf diese Weise wurden aus Benzophenon beim Erhitzen mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 300 bis 320° während sechs Stunden und darauffolgendem Destilliren im Rückstande Benzhydrol, im Destillate Acetaldehyd erhalten. In gleicher Weise wurde Diphenylenketon in Fluorenalkohol verwandelt. Weiterhin ist diese Reaction noch an Acetophenon, Phenanthrenchinon, sowie Anthrachinon geprüft worden, wobei jedoch nur die Anwesenheit von Aldehyd im abdestillirten Alkohol festgestellt wurde. Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichung:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R_1}{>}CO + C_2H_6O = \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R_1}{>}CHOH + C_2H_4O.$$

Benzaldehyd wird unter den genannten Bedingungen nicht verändert. Alkohol liefert beim Erhitzen auf 340° keinen Aldehyd. Ebenso wie Alkohol wirkte auch Amylalkohol auf Benzophenon ein, wobei dann Valeraldehyd nachgewiesen wurde. Methylalkohol konnte indessen auf diesem Wege nicht in Formaldehyd übergeführt werden, wozu vielleicht eine 320° übersteigende Temperatur nöthig sein wird. *Kb.*

H. Lescoeur. Ueber die Alkoholate [1]. — 1. Den vom Natriumalkoholat als Krystallalkohol fixirten Alkohol findet man leicht, wenn man die Dissociation des Alkoholates beobachtet. Verfasser bestimmte bei 60° die verschiedenen Dampftensionen einer concentrirten Natriumalkoholatlösung:

	Tension in mm
Gesättigte Lösung	138
Anscheinend trockenes Product	135
Ungefähr $C_2H_5ONa + 1{,}7C_2H_5OH$	60
„ $C_2H_5ONa + 0{,}8C_2H_5OH$	56
Abgedampftes Product	54
Ungefähr C_2H_5ONa . . . . unter	18.

Eine Verbindung, welche $C_2H_5ONa + 2C_2H_5OH$ enthalten würde, ist bei 60° durch seine Dampftension gut charakterisirt, dieselbe beträgt:

bei 40°	14 mm
„ 60°	57 „
„ 80°	172 „

Der Alkohol des Natriumalkoholates verdampft bei gewöhnlicher Temperatur und in einer trockenen Atmosphäre hinterbleibt dann

[1]) Compt. rend. 121, 691—692.

C_2H_5ONa. 2. Die Lösung des Natriumhydroxydes in absolutem Alkohol giebt unter denselben Versuchsbedingungen wesentlich andere Resultate:

Bei 100°	Tension in mm
Ungefähr $NaHO + 3C_2H_5OH$, geschmolzenes Product .	über 300
Theilweise festes Product	„ 300
Ungefähr $NaHO + C_2H_5OH$, festes Product	ungefähr 215
Abgedampftes Product	„ 207
„ „	„ 200
Ungefähr NaHO	unter 30.

Die Tension der gut charakterisirten Verbindung $NaHO + C_2H_5OH$ beträgt zwischen 76 und 105°:

bei 76°	35 mm
„ 100°	207 „
„ 105°	275 „

Neben diesem Körper erhält man beim Lösen von Natriumhydroxyd in kochendem Alkohol nach dem Abkühlen kleine, leicht schmelzende, an feuchter Luft unbeständige Schüppchen, die in der Hitze so viel Alkohol abgeben, als der Verbindung $NaHO + 3C_2H_5OH$ entspricht. Für die letzteren Verbindungen schlägt der Verfasser den Namen Natriumalkoholat, für die ersteren die Namen alkoholisches Natrium und Alkoholat des alkoholischen Natriums vor. *Kb.*

A. Haller und J. Minguin. Ueber die reducirenden Eigenschaften des Natriumalkoholates bei hoher Temperatur[1]). — In einer früheren Mittheilung[2]) ist gezeigt worden, dafs Natriumalkoholate bei einer Temperatur von 200 bis 210° auf Campher in der Weise einwirken, dafs je nach der Natur und dem Molekulargewicht der Alkohole entweder Reduction oder Substitution eintritt. Mit Natriumäthylat wurden erhalten 70 bis 75 Proc. Borneol, Natriumcarbonat und -acetat, sowie eine kleine Menge einer harzigen Säure, die zweifellos Camphersäure war. Die Reaction scheint also ebenso zu verlaufen, wie bei Verwendung von alkoholischem Kali, womit Berthelot Campher in Camphol und Natriumcamphat zersetzte. Diese Eigenschaft des Natriumalkoholates wurde nun weiterhin an ketonartigen Verbindungen, wie Desoxybenzoin, Benzophenon, Anthrachinon, geprüft. *Desoxybenzoin* geht beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat im geschlossenen Rohr auf 200 bis 210° während 24 Stunden in Stilben über. Sudborough hat bei 160° neben Stilben das Hydroxydibenzyl, $C_6H_5.CHOH.CH_2.C_6H_5$, erhalten.

---

[1]) Compt. rend. 120, 1105—1106. — [2]) Daselbst 112, 1454, 1490; JB. f. 1891, S. 1557 u. 1558.

Benzophenon geht bei gleicher Behandlung in Benzhydrol über, Schmelzp. 67 bis 68°, *Anthrachinon* in Anthracen und Natriumacetat. Bei Verwendung von Natriumamylat erhält man neben Anthracen Natriumvalerat und ein bei 190 bis 200° destillirendes Oel, das nach der Analyse ein Amyläther, $C_5H_{11}OC_5H_{11}$, ist. Natriumbutylat reducirt ebenfalls zu Anthracen. *Acetophenon* geht in Phenylmethylcarbinol über. *Chinon* liefert ein schwarzes Product von verschiedener Zusammensetzung. Diese Untersuchungen sollen insbesondere mit Alkoholen von höherem Molekulargewicht aus der aliphatischen und aromatischen Reihe fortgesetzt werden, um festzustellen, ob sie ebenso wie das Natriumbenzylat auf Campher substituirend einwirken. *Kb.*

de Forcrand. Ueber die Alkoholate des Calciums und Baryums [1]). — 1. Die Lösungswärme des früher beschriebenen [2]) Calciumalkoholates $(C_2H_6O)_4(CaO)_3$ in Wasser wurde indirect bestimmt und betrug + 8,90 cal. pro g-Mol., wobei die geringe Wärmemenge, die bei der Mischung der Kalklösung mit Alkohol entwickelt wird, unberücksichtigt blieb. Die Bildungswärme berechnet sich hieraus zu $4C_2H_6O$ liq + $3CaO$ sol = $4C_2H_6O.3CaO$ sol = + 55,52 cal., also demnach für $1CaO$ = 18,52 cal., welche Zahl diejenige des Hydrates um 3,42 cal. übertrifft. 2. Eine analoge Verbindung hat Verfasser aus Methylalkohol und Baryumoxyd, $4CH_4O.3BaO$, dargestellt. Lösungswärme durch indirecte Bestimmung + 28,94 cal. Bildungswärme + 63,06 cal. Auch hier übertrifft diese Zahl diejenige des Hydrates um 3,42 cal. 3. Für das Baryumäthylat, welches die analoge Zusammensetzung $4C_2H_6O.3BaO$ hat, wurde die Lösungswärme direct bestimmt und betrug 49,07 cal. Die Bildungswärme beträgt 45,09 cal. oder für 1 BaO = 15,03, d. i. um 2,57 kleiner als die des Hydrates. 4. Aus diesen Beobachtungen geht hervor: a) Dafs das Wasser Barythydrat aus der alkoholischen Lösung des Baryumäthylates ausfällt. b) Wenn Aethylalkohol im Ueberschufs auf BaO einwirkt, werden 33,19 cal. für 1 BaO entwickelt, während nach der Formel $2BaO + 2C_2H_6O = (C_2H_5O)_2.Ba + Ba(OH)_2$ für 1 BaO 25,43 cal. zu erwarten sind. c) Die Wirkung der Alkohole auf die Oxyde der Erdalkalien führt nicht zu den wirklichen Alkoholaten, sondern zu Additionsproducten. *Kb.*

de Forcrand. Ueber das Aethylat des Calciums [3]). — Das Referat ist bereits im vorigen Jahresbericht [4]) erschienen. *Kb.*

---

[1]) Compt. rend. 120, 737—740. — [2]) JB. f. 1894, S. 771. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 13, 512. — [4]) JB. f. 1894, S. 771.

M. François. Einwirkung des Alkohols auf Mercurojodid [1]). — Nachdem Verfasser beobachtet hatte, dafs Mercurojodid durch Anilin und Phenol zersetzt wird (vergl. die bezüglichen Referate in diesem JB.), wurde auch das Verhalten des Alkohols in dieser Hinsicht geprüft. Man nahm seither an, dafs derselbe das Mercurojodid nicht verändere. Wenn man indessen kleine Mengen des Jodids mit kochendem Alkohol auswäscht, so ändert es seine Farbe und wird schliefslich schwarz. Die Untersuchung hat ergeben, dafs kochender Alkohol das Mercurojodid in Mercurijodid und Quecksilber zersetzt und zwar so lange, bis 100 g der Flüssigkeit 0,220 g Mercurijodid enthalten. Diese Reaction ist umkehrbar, bis diese Grenze wieder erreicht ist. Es geht daraus hervor: 1. dafs 1000 g 95 proc. Alkohol etwa 3,15 g Mercurojodid zersetzen, 2. dafs der zum Waschen des Mercurojodids benutzte Alkohol dieses an Quecksilber immer mehr anreichert, während der ablaufende Alkohol stets mercurijodidhaltig sein wird, 3. dafs die quantitative Trennung des Mercuro- von Mercurijodid mittelst Alkohol nicht exact ist. Die angestellten Versuche wurden bei Lichtabschlufs vorgenommen. Zunächst wurde Mercurojodid mit verschiedenen Mengen Alkohol erwärmt und das in Lösung gegangene Mercurijodid durch Verdampfen des Alkohols im Vacuum über Schwefelsäure bestimmt. Andererseits wurde eine Lösung von Mercurijodid in 95 proc. Alkohol mit Quecksilber am Kühler erwärmt und nach vier, sechs und acht Stunden das noch vorhandene Mercurijodid bestimmt. *Kb.*

André Brochet. Einwirkung von Chlor auf normalen Propylalkohol [2]). — Verfasser hat den Propylalkohol in der Kälte mit Chlor behandelt ganz analog, wie er es schon beim Methylalkohol [3]) oder beim Isobutylalkohol [4]) beschrieben hat. Die Reaction verlief in derselben Weise wie beim Isobutylalkohol. Die Flüssigkeit nach der Behandlung mit Chlor trennt sich in zwei Schichten, von denen die obere aus Wasser, Salzsäure, nicht verändertem Alkohol und *Chlorpropionsäurealdehyd*, die zweite aus dem asymmetrischen Dichlorsubstitut des *Propyläthers* besteht. Letzteres Product, $CH_3.CH.Cl.CHCl.O.CH_2.CH_2CH_3$, bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 80° bei 15 mm und bei 176° bei 762 mm destillirt, deren Dichte $D_4^{15} = 1{,}129$ und deren Brechungsindex $n_D = 1{,}447$ bei 16° beträgt. Wird dieses

[1]) Compt. rend. **121**, 888—891. — [2]) Daselbst, S. 648—650. — [3]) Daselbst, S. 130; dieser JB., S. 983. — [4]) Compt. rend. **118**, 1280; JB. f. 1894, S. 771 ff.

asymmetrische Dichlorsubstitut des Propyloxydes mit kochendem Wasser behandelt, so entsteht ein Gemisch von α-Chlorpropionsäurealdehyd und dem Propional des gechlorten *Propylenglycols* gemäfs der Gleichung: $2(CH_3CHCl.CHCl.O.C_3H_7) + H_2O = CH_3CHCl.COH + CH_3.CHCl.CH(OC_3H_7)_2 + 2HCl$. Der α-Chlorpropionaldehyd wird bei der fractionirten Destillation als Hydrat erhalten, dem man das Wasser durch concentrirte Schwefelsäure bei sehr niederer Temperatur entziehen kann. Man erhält so den Aldehyd als eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 86° bei 755 mm. Die Dichte beträgt $D_4^{15} = 1{,}182$, der Brechungsindex $n_D = 1{,}431$ bei 17°. Das oben erwähnte Propional vom gechlorten Propylenglycol, $CH_3CHCl.CH(OC_3H_7)_2$, bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 203° bei 755 mm siedet. $D_4^{15} = 0{,}990$, $n_D = 1{,}430$ bei 16°. *Tr.*

A. Brochet. Ueber die Einwirkung des Chlors auf die secundären Alkohole [1]). — Das Referat ist bereits im vorigen Jahresbericht [2]) erschienen. *Kb.*

Georg Wagner. Synthese ungesättigter Alkohole [3]). — Verfasser giebt eine kurze Zusammenstellung der Ergebnisse, welche er in Gemeinschaft mit seinen Schülern bei der Darstellung von ungesättigten Alkoholen durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Allyljodür mit Aldehyden erhalten hat. Ueber die Versuche, welche Verfasser bereits vor sechs Jahren in russischer Sprache beschrieben hatte, war bis jetzt nicht referirt worden. Verfasser läfst die Lösung eines Aldehyds in der molekularen Menge Allyljodür zu Zinkspänen unter Abkühlen tropfen und destillirt nach vollendeter Einwirkung und Zugabe von viel Wasser das Reactionsproduct ab, welches dann fractionirt wird. Die den ungesättigten Alkohol enthaltende Fraction wird durch Essigsäureanhydrid in den Essigester verwandelt, der dann durch Verseifen den reinen Alkohol liefert. Auf diese Weise erhielt Kufschinoff aus Acetaldehyd *Methylallylcarbinol*, eine unter 750 mm Druck bei 115 bis 116° siedende, dem Aethylvinylcarbinol ähnlich riechende Flüssigkeit. Der Alkohol addirt 2 At. Brom und bildet ein dickflüssiges Dibromid. Das Acetat siedet unter 743 mm Druck bei 133° und bildet ein gleichfalls syrupartiges Dibromid. — *Isobutylallylcarbinol*, von Sokoloff aus Valeral dargestellt und von Kufschinoff untersucht, siedet unter 748 mm Druck bei 162 bis 163°. Das Dibromid ist syrupartig, das Acetat

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 117—121. — [2]) JB. f. 1894, S. 773. — [3]) Ber. 27, 2434—2439.

siedet unter 760 mm Druck bei 178,5 bis 179,5°. Bei der Oxydation des Alkohols mit Permanganat entsteht das zugehörige Glycerin, das mit Aether aus den Oxydationsproducten ausgezogen beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Aether in seidenartigen, süfslich schmeckenden Tafeln vom Schmelzp. 50° erhalten wird. Neben dieser neutralen Verbindung und flüchtigen Säuren (Isovalerian- und Ameisensäure) wird die ölige, in Wasser schwer lösliche *Isoamyloxyessigsäure*, $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CH_2.COOH$, gewonnen, deren Silbersalz aus Wasser in Tafeln und deren Calciumsalz, $(C_7H_{13}O_3)_2Ca + H_2O$, in radialen Nadeln krystallisirt. — *Hexylallylcarbinol* von Remisoff und Kufschinoff aus Oenanthol als dickflüssiges Oel mit schwachem, an Oenanthol erinnerndem Geruch erhalten, siedet unter 751 mm Druck bei 211 bis 212° und bildet ein unbeständiges Bromadditionsproduct und ein unter 738,7 mm Druck bei 224 bis 225° übergehendes Acetat. Durch Oxydation entsteht ein bei 78° schmelzendes Glycerin neben Oenanthylsäure und *β-Oxynononsäure*, $CH_3.(CH_2)_5.CH.(OH).CH_2.COOH$, welch letztere aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 48 bis 51° erhalten wird. Das Silbersalz stellt undeutliche Nadeln dar. Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die drei ungesättigten Alkohole bei der Oxydation mit Permanganat Glycerine liefern, welche durch weitere Oxydation der beiden benachbarten hydroxylirten Kohlenstoffatome *β*-Hydroxysäuren liefern, die um ein Kohlenstoffatom ärmer sind. Die Säuren der Essigsäurereihe sind entweder durch weitere Oxydation der Hydroxysäuren oder durch directe Oxydation der Glycerine entstanden. — *Allylcarbinol* hat Ginzberg dargestellt, indem er 400 g Allyljodür mit der molekularen Menge Oxymethylen bis zu drei Monaten unter zeitweiligem Schütteln digerirte, die Mischung innerhalb vier bis fünf Tagen zu gekörntem Zink gab, nach einigen Tagen mit Wasser versetzte und filtrirte. Der durch Destillation mit Wasserdampf und durch Fractioniren erhaltene Alkohol wird durch Verseifen seines Acetates rein erhalten und siedet unter 748 mm Druck bei 113,5°. Sein Dibromid ist ölig und geht bei 16 mm Druck zwischen 131 und 141° unter geringer Zersetzung über. Das Acetat siedet bei 125° (750 mm) und dessen Dibromid bei 143 bis 144° (23 mm). Bei der Oxydation des Alkohols mit Permanganat entsteht das zugehörige Glycerin. Siedep. 190 bis 191° (18 mm). Sein Triacetat siedet bei 163 bis 164° (17 mm). Als weiteres Oxydationsproduct konnte nur Ameisensäure nachgewiesen werden. Das Glycerin gab im Gegensatz zu den anderen beschriebenen Glycerinen unter geeigneten

Bedingungen ein ölartiges, in Wasser leicht, in Aether sehr schwer lösliches Oxylacton, dessen Bildung durch Oxydation derjenigen primären Alkoholgruppe des Glycerins, welche in den anderen Glycerinen fehlt, d. h. der alleinstehenden, erfolgt. Durch Chromsäuregemisch konnte das Allylcarbinol nicht in Vinylessigsäure übergeführt werden. Die Oxydation des *Dibromallylcarbinols* lieferte eine bromhaltige, syrupartige Säure, die sich als ein Gemenge der Dibrombuttersäure mit dem entsprechenden Bromlacton erwies. *Frw.*

G. Marchetti. Ueber einen neuen Alkohol des Lanolins [1]). — Ueber diese Arbeit ist das Referat bereits im vorigen Jahresbericht [2]) erschienen. *Kb.*

Ferd. Tiemann und R. Schmidt. Ueber die Umwandlung von d- und l-Linalool und Geraniol in Terpinhydrat [3]). — Wenn man l-Linalool oder auch d-Linalool (Coriandrol) Tage lang mit 5 proc. Schwefelsäure schüttelt, so gehen beide Alkohole in Lösung. Durch Extraction mit Aether erhält man die den angewandten Alkoholen nahezu entsprechende Menge von Terpinhydrat, welches bei 117 bis 118° schmilzt und optisch inactiv ist. Aus Geraniol erhält man bei gleicher Behandlung einen Syrup, welcher an feuchter Luft allmählich zu Terpinhydrat erstarrt. Der Uebergang des Linalools in Terpinhydrat deutet für das letztere die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3.\underset{\textstyle CH_3}{\underset{\cdot}{C}}(OH).CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\textstyle CH_3}{\underset{\cdot}{C}}(OH).CH_2.CH_2.OH \end{array}$$

an. Da aber das Terpinhydrat unter der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren noch leichter aus dem Pinen entsteht, so kommen auch die Formeln:

$$CH_3.\underset{\textstyle CH_3}{\underset{\cdot}{C}}(OH).\underset{\textstyle CH_2.CH(OH).CH_2.CH_3}{\underset{\cdot}{CH}}.CH_2.CH_2.OH \quad \text{oder} \quad CH_3.\underset{\textstyle CH_3}{\underset{\cdot}{C}}(OH).\underset{\textstyle CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3}{\underset{\cdot}{CH}}.CH_2.CH_2.OH$$

in Betracht. Die Bildung des Terpinhydrats aus d- und l-Linalool und Geraniol erklärt das gleichzeitige Vorkommen von Verbindungen der Geraniolreihe (Geraniol, Linalool und Citral) und Terpenen (Limonen) in den Pflanzen. Da es ferner bekannt ist, dafs Terpinhydrat sich in Terpin und Terpineol und dieses in die Terpene: Dipenten, Terpinen und Terpinolen, umwandeln läfst, so sind jetzt auch die künstlich bewirkten Uebergänge von Linalool, Geraniol in Terpene leicht verständlich. *Min.*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 25, I, 42—49. — [2]) JB. f. 1894, S. 779. — [3]) Ber. 28, 2137—2140.

Emil Fischer. Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole mit den Ketonen[1]). — Die mehrwerthigen Alkohole vereinigen sich mit Aldehyden, sowohl beim Erhitzen der Componenten, als auch in Gegenwart starker Säuren. Bei Ketonen lassen sich indessen anscheinend beide Methoden nicht verwenden. Doch gelingt auch hier die Combination in Gegenwart sehr verdünnter Salzsäure. So geht der Mannit unter Aufnahme von 3 Mol. Aceton in Triaceton-Mannit über: $C_6H_{14}O_6 + 3C_3H_6O = C_{15}H_{26}O_6 + 3H_2O$. In gleicher Weise vereinigt sich Glycerin mit Aceton. Jedoch ist in diesen Verbindungen das Aceton sehr locker gebunden, da die Spaltung durch verdünnte Säuren viel leichter stattfindet, als bei den analogen Verbindungen mit den Aldehyden. *Triaceton-Mannit* entsteht, wenn man 1 Thl. Mannit mit 10 Thln. käuflichem, aber getrocknetem, etwa 1 Proc. Chlorwasserstoff enthaltendem Aceton schüttelt. Er kann nun direct entweder mittelst Wasser gefällt oder aber besser nach Neutralisation der Säure mit Bleicarbonat durch Verdampfen des Filtrates erhalten werden, wobei das Product als schwach gelb gefärbtes, beim Erkalten erstarrendes Oel zurückbleibt. Er krystallisirt aus wässerigem Alkohol in feinen, farblosen Prismen, schmeckt sehr bitter, schmilzt bei 68 bis 70°, ist in kleinerer Menge unzersetzt destillirbar und mit Wasserdampf flüchtig. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in heifsem Wasser schwer löslich. Specifische Drehung $[\alpha]_D^{20^0} = +12{,}5^0$ und $12{,}4^0$. *Acetonglycerin*, $C_3H_6O_3:C(CH_3)_2$, das analog dem vorhergehenden dargestellt wurde, siedet unter 31 mm Druck ungefähr bei 104 bis 106° und unter 10 bis 11 mm Druck bei 82 bis 83°, ist geruchlos, mischt sich mit Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol in jedem Verhältnifs, besitzt einen unangenehmen Geschmack und läfst sich aus concentrirter, wässeriger Lösung durch starkes Alkali fällen. Specifisches Gewicht 1,064 bei 20°. Warme verdünnte Mineralsäuren spalten die Verbindung ebenso, wie den Triaceton-Mannit, in ihre Componenten. Beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge scheint die analoge Spaltung einzutreten, da der Reactionsmasse mittelst Aether Tribenzoylglycerin entzogen wird. Wegen der Aehnlichkeit der vorliegenden Acetonderivate mit den Producten aus Aldehyden und mehrwerthigen Alkoholen nimmt Verfasser in beiden Verbindungen die Atomgruppe $\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{O-}{O-}$ an. Für das Glycerinaceton sind jedoch zwei Formeln möglich:

[1]) Ber. 28, 1167—1170.

$$\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \quad \diagup O.CH_2 \\ \qquad\quad C \qquad \vdots \\ CH_3 \diagup \quad \diagdown O.CH, \\ \qquad\qquad\quad \vdots \\ \qquad\qquad CH_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3 \diagdown \quad \diagup O.CH_2 \\ \qquad\quad C \qquad\quad \vdots \\ CH_3 \diagup \quad \diagdown O \;\; CHOH. \\ \qquad\qquad\quad \diagdown \;\; \vdots \\ \qquad\qquad\quad\;\; CH_2 \end{array}$$

Die vergleichende Untersuchung des Aethylenglycols und des Trimethylenglycols wird vielleicht erkennen lassen, welche der Formeln vorzuziehen ist. *Kb.*

Arthur Speier. Ueber die Verbindungen des Acetons mit einigen mehrwerthigen Alkoholen [1]). — Die Combination des Acetons mit mehrwerthigen Alkoholen läfst sich, wie E. Fischer [2]) beobachtete, sehr leicht durch verdünnte Salzsäure bewirken. Verfasser hat nun untersucht, ob die Fixirung des Acetons bei stereoisomeren Alkoholen durch die Configuration in ähnlicher Weise beeinflufst wird, wie bei der Anlagerung der Aldehyde. Es konnte festgestellt werden, dafs hier der Verlauf der Reaction ein gleichmäfsigerer ist, denn Erythrit, Arabit, und Adonit verbinden sich mit 2 Mol. Aceton, Sorbit und α-Glucoheptit, ebenso wie Mannit mit 3 Mol. Aceton. Eine Ausnahme macht der Dulcit, der nur eine Diacetonverbindung liefert. Trimethylenglycol konnte nicht mit Aceton combinirt werden. *Diaceton-Erythrit*, $C_4H_6O_4(C_3H_6)_2$, entsteht quantitativ beim Schütteln von feingepulvertem Erythrit mit der achtfachen Menge trockenen Acetons, das 1 Proc. Salzsäuregas enthält. Die Verbindung krystallisirt aus 50 proc. Alkohol in feinen, farblosen Prismen, schmeckt bitter, schmilzt bei 56°, siedet unter 29 mm Druck unzersetzt bei 105 bis 106°, verflüchtigt sich sehr rasch mit Wasserdämpfen und ist sehr leicht in Wasser, Chloroform, Essigäther, Eisessig, Benzol und Ligroin, schwer dagegen in Aether löslich. Verdünnte Salzsäure spaltet beim Erwärmen das Product in seine Componenten. *Diaceton-Arabit*, $C_5H_8O_5(C_3H_6)_2$, ist ein farbloser Syrup von bitterem Geschmack. Siedepunkt unter 23 mm Druck bei 145 bis 152°. Das Product ist in Alkohol, kaltem Wasser u. s. w. leicht, in heifsem Wasser dagegen schwer löslich. Bei längerem Kochen mit Wasser tritt Spaltung ein. *Diaceton-Adonit*, $C_5H_8O_5(C_3H_6)_2$, ist ebenfalls ein farbloser, bitter schmeckender Syrup, der unter einem Druck von 17 mm bei 150 bis 155° siedet. Bezüglich seiner Löslichkeit und Zersetzbarkeit verhält er sich dem Arabitderivat ganz ähnlich. *Diaceton-Dulcit*, $C_6H_{10}O_6(C_3H_6)_2$, krystallisirt aus wenig Benzol in kleinen, farblosen Säulen, die bitter schmecken, bei 98° schmelzen und im

[1]) Ber. **28**, 2531—2534. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat.

Vacuum unter 18 mm Druck bei 193 bis 194° sieden. Das Product ist in Ligroin schwer, in den anderen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig und durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegbar. *Triaceton-Sorbit*, $C_6H_8O_6(C_3H_6)_3$, bildet eine farblose, strahlig-krystallinische Masse, welche bitter schmeckt und bei 45° klar geschmolzen ist. Siedepunkt unter 25 mm Druck bei 170 bis 175°. Das Product ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser dagegen unlöslich, mit Wasser etwas flüchtig und wird bei längerem Kochen mit Wasser glatt in seine Componenten gespalten. *Triaceton-α-Glucoheptit*, $C_7H_{10}O_7(C_3H_6)_3$, ist ein dicker, schwach gelber Syrup von bitterem Geschmack. Siedep. 200 bis 201° unter 24 mm Druck. Das Product ist in kaltem Wasser, Alkohol u. s. w. leicht, in heifsem Wasser schwer löslich und mit Wasserdämpfen reichlich flüchtig. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zerfällt es leicht in seine Componenten. *Kb.*

Leon Donciu. Ueber die Einwirkung von Chlor auf Aethylenalkohol [1-2-Aethandiol] [1]). — Das von Mitscherlich begonnene Studium der Einwirkung von Chlor auf Aethylenglycol hat Verfasser wieder aufgenommen in der Absicht, auf diesem Wege den Glycolaldehyd zu erhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Einwirkung des Chlors auf das Glycol sehr träge, weshalb schliefslich bei einer dem Siedepunkte des Glycols nahe liegenden Temperatur trockenes Chlor eingeleitet wurde. Der während der Reaction abdestillirende Theil bestand im Wesentlichen aus Aethylenchlorhydrin. Der bei einer bis 200° erhöhten Temperatur im Kolben zurückbleibende Theil der Reactionsmasse bildete nach dem Erkalten eine zähe, röthlichgelbe, nach Salzsäure riechende Masse, welche wiederholt mit Aether extrahirt wurde. A. Rückstand nach dem Abdunsten des Aethers. Derselbe bestand aus einer dicken, gelbgefärbten Flüssigkeit, die sich weder durch Krystallisiren, noch Destilliren reinigen liefs, da sie sich beim Destilliren im Vacuum zum grofsen Theil unter Entwickelung von Salzsäure zersetzte. Die Analysenzahlen weisen auf die Zusammensetzung $C_6H_{11}ClO_4$ hin. Durch Behandlung dieses in absolutem Alkohol gelösten Körpers mit Natrium oder besser mit Natriumalkoholat wurde Salzsäure abgespalten unter Bildung eines Körpers, $C_6H_{10}O_4$, der aus Alkohol gut krystallisirte, bei 134 bis 135° schmolz und bei vorsichtigem Erhitzen auf 100° sublimirte. Die Ausbeute erreichte nicht 1 Proc. des angewandten Glycols. Mit

[1]) Monatsh. Chem. **16**, 1—13; Wien. Akad. Ber. **104**, IIb, 7—18.

concentrirter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 110° erhitzt, ging der Körper in Aethylenbromid über, weshalb Verfasser eine glycolartige Verbindung, ein Acetal aus Glycol und Glyoxal, mit der Constitution

$$C_2H_4\left\langle\begin{array}{c}O.CH.O\\ \vert\\ O.CH.O\end{array}\right\rangle C_2H_4$$

vermuthet. Die Synthese dieses *Glyoxaldiäthylenates* oder *Aethan-1-2-tetroxydiäthans* aus Glyoxal und Glycol gelang in der That mittelst trockenen Chlorwasserstoffs. B. In Aether unlöslicher Theil. Derselbe löst sich in warmem Wasser auf und die Lösung reducirt Silber und Fehling'sche Lösung. Reinigungsmethoden waren erfolglos. Bei Behandlung mit Natriumamalgam blieb der Körper unverändert. Bei der Destillation im Vacuum zersetzte er sich. Beim Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° entstand Aethylenbromid, woraus Verfasser schliefst, dafs in diesem Körper ein Polyäthylenglycol vorliegt, das sich aus Glycol und Glycolchlorhydrin, dessen Entstehung in reichlicher Menge nachgewiesen wurde, bildete. Zum Schlufs kommt Verfasser zu folgendem Resultate: Bei der Einwirkung von Chlor auf Glycol entsteht zunächst unter Salzsäurebildung ein wenig stabiles Chlorsubstitutionsproduct des Glycols, das leicht in Glyoxal übergehen kann:

$$4\,Cl + \begin{array}{l}CH_2OH\\ \vert\\ CH_2OH\end{array} = \begin{array}{l}CHCl.OH\\ \vert\\ CHCl.OH\end{array} + 2\,HCl.$$

Die Salzsäure giebt mit Glycol Glycolchlorhydrin, von dem ein Theil abdestillirt, während ein anderer Theil mit Glycol die Polyäthylenglycole giebt, wobei sich eventuell unter dem Einflusse von Chlor auch die entsprechenden Aldehyde bilden können. Aus dem Chlorsubstitutionsproduct des Glycols kann auch durch Condensation mit 2 Mol. Glycol der oben erwähnte, in Aether lösliche, chlorhaltige Körper, $C_6H_{11}ClO_4$, entstanden sein, dem eine der beiden Formeln,

$$C_2H_4\left\langle\begin{array}{l}OHCl.CH.O\\ \quad\quad\quad\cdot\\ O - - CH.O\end{array}\right\rangle C_2H_4 \quad \text{oder} \quad C_2H_4\left\langle\begin{array}{l}ClHO.CH.O\\ \quad\quad\quad\cdot\\ O - - CH.O\end{array}\right\rangle C_2H_4,$$

zukommen dürfte, und der leicht mit Natriumalkoholat Salzsäure abspaltet unter Bildung des bei 134° schmelzenden Körpers. *Kb.*

Arthur A. Noyes und Willard H. Watkins. Vorkommen des Trimethylenglycols als ein Nebenproduct der Glycerinfabrikation [1]). — In Folge ungewöhnlicher Schwierigkeiten, welche eine

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 890—891.

Seifenfabrik in Boston hatte, um das Glycerin auf das verlangte specifische Gewicht zu bringen, haben die Verfasser eine nähere Untersuchung desselben vorgenommen. Bei der Anfangs unter vermindertem, später unter gewöhnlichem Atmosphärendruck vorgenommenen Destillation konnte eine unter 760 mm Druck zwischen 214 bis 217° siedende Flüssigkeit getrennt werden, welche nach ihrem specifischen Gewicht und den Analysenergebnissen Trimethylenglycol war. Die Menge desselben im Glycerin betrug 38 Proc. Das Auftreten des Glycols ist zweifellos auf eine Gährung zurückzuführen, was auch bereits Freund[1]) constatirte. Es ist weiterhin höchst wahrscheinlich, dafs das Glycol bereits vor der Verseifung mit Alkali in dem Fett war, in Folge einer spontanen Verseifung und nachfolgenden Gährung des Glycerins. Die Gegenwart von Glycol in dem für Nitroglycerinbereitung bestimmten Glycerin bedingt eine grofse Gefahr, da es mit Salpetersäure sehr heftig reagirt. Seine Gegenwart wird erkannt bei der gewöhnlichen Prüfung an einem zu niedrigen specifischen Gewicht und einem zu grofsen Verbrauchen titrirter Bichromatlösung. *Kb.*

M. Apel u. B. Tollens. Ueber das Pentaglycol, einen aus Formaldehyd und Isobutyraldehyd synthetisch hergestellten zweiwerthigen Alkohol[2]). — Das *Pentaglycol*, nach der Genfer Nomenclatur *2, 2-Dimethylolpropan* oder *2, 2-Dimethylpropandiol* genannt, ist bereits in diesem JB. f. 1894, S. 787 besprochen. Aus der vorliegenden eingehenden Mittheilung seien deshalb jene Angaben nur ergänzt. Bei der Oxydation des Pentaglycols mit Bichromat und Schwefelsäure entstand Essigsäure, was bei der angenommenen Constitution:

$$\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{CH_2OH}{CH_2OH},$$

zu erwarten war. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wurde ein gelbes Oel erhalten, welches bei 190 bis 260° destillirte und nach der Analyse der Salpetrigsäureester des Pentaglycols war. Durch Behandlung mit Jodwasserstoff bildet sich das *Pentaglycol-monojodhydrin*:

$$(CH_3)_2C<\frac{CH_2J}{CH_2OH},$$

ein gelbes, im Vacuum destillirbares Oel. Mit Formaldehyd verbindet sich der Alkohol in Gegenwart von concentrirter Salzsäure zu dem *Pentaglycol-formal*:

$$\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{CH_2O}{CH_2O}>CH_2,$$

das bei 126° siedet. *Kb.*

[1]) Monatsh. Chem. 2, 638; JB. f. 1881, S. 512. — [2]) Ann. Chem. 289, 36—46.

Bevan. Krystallisirtes Glycerin[1]. — Verfasser berichtet über ein Glycerin, das eine Menge kleiner Krystalle, ähnlich den Zuckerkrystallen, enthielt. Beim Einimpfen einer kleinen Quantität solcher Krystalle in gewöhnliches, auf 15° abgekühltes Glycerin bildeten sich neue Krystalle in grofser Anzahl. Glycerin kann demnach aus wässeriger Lösung krystallisirt werden und ist demnach eine krystallinische Substanz, die sich im Zustande der Uebersättigung befindet. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge ist an Glycerin ärmer als das ursprüngliche Präparat. Die Krystallisation war nur durch Einimpfen eines Glycerinkrystalles zu erreichen. Dewar hat durch Abkühlen des Glycerins in Aether-Kohlensäuremischung nur eine feste, glasähnliche Masse erhalten. Im Anschlufs daran theilt Bodmer mit, dafs vor einigen Jahren in der Apotheke von Guy's Spital ein Glycerin existirte, das vollkommen zu einer eisähnlichen Masse erstarrt war. *Kb.*

H. Flemming. Ueber Dichlorhydrin[2]. — Dichlorhydrin und auch Epichlorhydrin lösen hervorragend leicht Harze auf. Die verschiedenen Copale werden beinahe in jedem Verhältnifs von ersteren aufgenommen. Fein pulverisirter Bernstein löst sich beim längeren Kochen am Kühler in der zehnfachen Menge Dichlorhydrin mit brauner Farbe. In Folge dieser Eigenschaft scheinen diese beiden Körper sehr zur Verwendung in der Lackfabrikation geeignet zu sein. Der Siedepunkt eines fünfmal destillirten Dichlorhydrins lag bei 176° unter einem Druck von 765 mm. Das specifische Gewicht betrug:

bei	0°	1,382,
„	5	1,376,
„	10	1,370,
„	15	1,364.

Die Herstellung von Lacken mittelst dieser Chlorhydrine des Glycerins hat Verfasser zum Patent angemeldet. *Kb.*

A. J. Zaharia. Ueber die Einwirkung von Chlor auf Propantriol (Glycerin) in Gegenwart von Jod[3]. — Leitet man Chlor durch jodhaltiges Glycerin und fängt man die entweichenden Verbindungen in einem mit Rückflufskühler verbundenen Gefäfs auf, so erhält man neben concentrirter Salzsäure ein Oel, aus welchem *Hexachlorpropanon (Hexachloraceton)* mit dem Siedepunkt von 199 bis 201° gewonnen werden kann. Der im Kolben verbleibende Rückstand kann in drei Theile zerlegt werden, von

[1] Analyst. 20, 131—132. — [2] Chemikerzeit. 19, 1550. — [3] Bull. Soc. de Sciente Fisice 4, 133—136; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 100—101.

denen der eine in Wasser unlöslich, der andere in Wasser löslich, aber in Aether unlöslich ist, während der dritte in Wasser und Aether löslich ist. Aus dem ersten Theile konnte Verfasser durch Destillation eine chemische Verbindung nicht erhalten, bei der Wasserdampfdestillation entstand in Folge Zersetzung Chloroform. Der zweite Theil enthielt aufser dem unveränderten Glycerin noch Oxalsäure und Ameisensäure, reducirte Fehling'sche Lösung und lieferte mit Phenylhydrazin eine bei 255° schmelzende Verbindung, welche dem Osazon sehr ähnlich ist und noch näher untersucht werden soll. Aus dem dritten Theile wurde neben Monochlorpropandiol und Dichlorhydrin durch Destillation im Vacuum *Trichlorpropanol-2-säure* (Trichlormilchsäure) erhalten, deren Schmelzpunkt bei 124° lag. Bei 45 mm Druck ging sie zwischen 140 und 170° über. Die bisher in der Literatur angegebenen abweichenden Schmelzpunkte erklären sich aus dem Krystallwassergehalt der Säure, welcher immer übersehen worden ist. *Frw.*

C. A. Lobry de Bruyn. Ueber den Siedepunkt des Nitroglycerins[1]. — Nach Champion liegt der Siedepunkt des Nitroglycerins bei 185°. Verfasser hat, ähnlich wie beim Hydroxylamin, den Siedepunkt durch Destillation im Vacuum bestimmen wollen, indem er den Fractionskolben in ein mit Thermometer versehenes Glycerinbad stellte. Bei 160° unter einem Druck von 15 mm war indessen noch kein Sieden wahrzunehmen. Verfasser glaubt jedoch, dafs mit Hülfe einer Quecksilberluftpumpe der Versuch gelingt. Das negative Resultat läfst aber erkennen, dafs der Siedepunkt des Nitroglycerins unter gewöhnlichem Druck nicht bei 185° liegen kann. *Kb.*

J. E. Blomen. Einige praktische Winke für die Fabrikation des Nitroglycerins[2]. — Es werden die Vorsichtsmafsregeln, sowie die Apparate, welche in den Nitroglycerinfabriken im Laufe der Zeit eingeführt bezw. vervollkommnet worden sind, um jegliche Gefahr bei der Darstellung dieses Explosivstoffs auszuschliefsen, einer Besprechung unterzogen. *Kb.*

H. Fournier. Ueber einige von secundären Allylalkoholen abstammende Glycerine[3]. — Verschiedene secundäre Allylalkohole, welche vom Verfasser im letzten Jahre[4] dargestellt wurden, sind nach der Methode von Wagner[5] mit Permanganat in Glycerine

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 131—133. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 263—277. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 13, 121—126. — [4]) Vgl. JB. f. 1894, S. 778. — [5]) Ber. 21, 3347; JB. f. 1888, S. 705.

umgewandelt worden. *Glycerin* des *Aethylallylcarbinols*, $C_2H_5.CHOH.CH_2.CHOH.CH_2OH$, ist eine syrupartige, schwach gelbliche, in Wasser, Alkohol, Aether lösliche Flüssigkeit von bitterem Geschmack. Siedep. 190 bis 192° unter 30 mm Druck. Das *Triacetylderivat* entsteht durch Erhitzen mit Acetanhydrid und ist eine farblose Flüssigkeit. Siedepunkt unter 20 mm Druck 168 bis 169°, unter gewöhnlichem Druck 273 bis 276°. Spec. Gew. bei 21° = 1,086. *Glycerin* des *Isopropylallylcarbinols:*

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CHOH.CH_2.CHOH.CH_2OH,$$

ist eine dicke, gelbliche, in Wasser, Alkohol, Aether lösliche Flüssigkeit. Siedep. 194 bis 197° unter 30 mm Druck. Das *Triacetylderivat* ist eine farblose Flüssigkeit. Siedepunkt unter 20 mm Druck 176 bis 178°, unter gewöhnlichem Druck 276 bis 280°. Spec. Gew. bei 24° = 1,071. *Glycerin* des *Isobutylallylcarbinols:*

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CH_2.CHOH.CH_2.CHOH.CH_2OH,$$

ist eine syrupartige, gelblich gefärbte Flüssigkeit, die unter 30 mm Druck bei 198 bis 200° siedet. Den Schmelzpunkt fand Verfasser unter 0°, während Wagner[1]) dafür 50° angiebt. Das *Triacetylderivat* ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit. Siedepunkt unter 20 mm Druck 179 bis 180°, unter gewöhnlichem Druck 288 bis 290° bei geringer Zersetzung. Spec. Gew. bei 24° = 1,049. *Glycerin* des *Phenylallylcarbinols*, $C_6H_5.CHOH.CH_2.CHOH.CH_2OH$, ist eine dicke, dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit, die im Vacuum ohne Zersetzung nicht destillirbar ist. Das *Triacetylderivat* ist eine farblose, dicke Flüssigkeit mit nicht unangenehmem Geruch. Siedepunkt unter 20 mm Druck 121 bis 122°. *Kb.*

M. Schulz u. B. Tollens. Ueber die Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole mit Formaldehyd[2]). — Das Referat über diese Arbeit ist bereits im JB. f. 1894, S. 787 erschienen. Zur Ergänzung desselben sei hier noch mitgetheilt, dafs Erythrit ebenfalls beim Erwärmen mit Formaldehyd und concentrirter Salzsäure ein Formal liefert, das sich aber wegen seiner Löslichkeit nicht ausscheidet, sondern mit Aether oder Chloroform extrahirt werden mufs. Das Product krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 97 bis 98° und ist optisch inactiv. Nach der Analyse ist es das *Erythritdiformal*, $C_4H_6O_4(CH_2)_2$. Die Verfasser nennen diese Condensationsproducte des Formaldehyds mit den

[1]) Ber. 27, 2434; dieser JB., S. 992. — [2]) Ann. Chem. 289, 20—34.

mehrwerthigen Alkoholen, analog den Acetalen und Benzalen, *Formale*. *Kb.*

M. Apel u. B. Tollens. Ueber das Pentaerythritdibenzal [1]). — Analog dem Erythrit giebt auch der Pentaerythrit ein *Benzal*. Dasselbe entsteht beim längeren Schütteln einer Lösung von 5 g Pentaerythrit in 20 g sogenannter 50 proc. Schwefelsäure mit 10 g Benzaldehyd. Zur Reinigung wurde der erhaltene Krystallbrei mit Wasser, wenig Alkohol und Aether nach einander gewaschen und schliefslich aus Chloroform umkrystallisirt. Das reine Product schmilzt bei 160° und ist nach der Analyse das erwartete *Pentaerythritdibenzal*. *Kb.*

Rheinisch-westfälische Sprengstoff-Actiengesellschaft in Köln a. Rh. Verwendung von Nitropentaerythrit zur Herstellung rauchlosen Schiefspulvers. D. R.-P. Nr. 81 664 [2]). — Nitropentaerythrit wird rauchschwachen Pulvern aus Nitrocellulose beim Gelatiniren zugesetzt. Die Entzündlichkeit sowie die Verbrennlichkeit läfst sich hierdurch nach Belieben reguliren. *Smdt.*

B. Grützner. Ueber einen krystallisirten Bestandtheil der Basanacantha spinosa var. ferox Schum. [3]). — In den lederartigen, wenig saftigen Blättern der genannten Basanacantha, einem dünnstämmigen Bäumchen des brasilianischen Urwaldes, die ebenso wie die Rinde als Tonicum verwendet werden, hat Peckolt 58 Proc. Wasser, 0,418 Proc. eines fetten Oeles vom spec. Gew. 0,8965 bei 20°, eine organische Säure, sowie eine krystallisirte Substanz gefunden, indem er die frischen Blätter mit heifsem Alkohol extrahirte und den nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibenden, in Wasser gelösten Rückstand mit Bleiacetat behandelte. Das Filtrat enthielt die fragliche Substanz, welche nach Entfernung des Bleiacetats mittelst Schwefelwasserstoff und nach dem Eindampfen auskrystallisirte, während sich im Bleiacetatniederschlage die organische Säure vorfand. Verfasser hat die Krystalle nun eingehend untersucht und dieselben als *Mannit* erkannt. Eine Untersuchung der Säure mufste wegen Mangel an Material unterbleiben. Aus 1 kg trockener Blätter wurden 20,232 g Mannit und 0,504 g der Säure, aus der trockenen Rinde 2,23 Proc. Mannit und 0,5 Proc. der Säure erhalten. Am Schlufs seiner Mittheilung bemerkt Verfasser noch, dafs entgegen der Beobachtung von Kwasnik [4]) weder der aus Basanacantha noch der

---

[1]) Ann. Chem. 289, 34—35; vgl. JB. f 1894, S. 786. — [2]) Patentbl. 16, 570. — [3]) Arch. Pharm. 233, 1—5. — [4]) Chemikerzeit. 16, 109; JB. f. 1892, S. 2159.

reine Handelsmannit Fehling'sche Lösung reducirt, dafs aber ebenso wie ammoniakalische Silberlösung auch Silberacetat und Silberoxyd durch Mannit zersetzt werden, während andererseits eine neutrale Silbernitrat-, Goldchlorid- und Quecksilberchloridlösung selbst in der Siedehitze unverändert bleiben. *Kb.*

M. Apel u. B. Tollens. Ueber den Anhydroenneaheptit aus Formaldehyd und Aceton[1]). — Ueber das in der Ueberschrift erwähnte Condensationsproduct, nach der Genfer Nomenclatur *Anhydro-2,2-4,4-Tetramethylolpentan-1,3,5-triol* genannt, ist bereits im JB. für 1894, S. 787 referirt worden. Jenen Angaben sei zur Vervollständigung noch hinzugefügt, dafs bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure keine Essigsäure entstand und bei der Behandlung mit Jodwasserstoff oder mit Salpetersäure keine fafsbaren Producte zu erlangen waren. *Kb.*

Em. Bourquelot. Ueber den Volemit, einen neuen Zuckerstoff[2]). — Vor sechs Jahren hat Verfasser bei seinen Pilzuntersuchungen in dem Lactarius volemus Fr. eine neue mannitähnliche Verbindung aufgefunden und dieselbe *Volemit* genannt[3]). Er wiederholt und vervollständigt nun seine wenig bekannt gewordenen früheren Angaben über die neue Verbindung. Zur Darstellung des Volemits erhitzt man 500 g getrockneten und zerkleinerten Lactarius volemus einmal mit 2 Liter und ein zweites Mal mit $1^1/_2$ Liter 85proc. Alkohol 20 Minuten lang zum Sieden. Die vereinigten Auszüge scheiden beim Erkalten einen krystallisirten Stoff aus, den man abfiltrirt. Vom Filtrat wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand zu einem klaren Syrup eingedampft und mit kochendem 95proc. Alkohol ausgezogen. Nach einigen Tagen scheidet die alkoholische Lösung Volemit in kleinen, aus mikroskopischen Nadeln zusammengesetzten Körnern an den Gefäfswandungen aus. Wenn nach mindestens zwei Wochen der Absatz nicht mehr zunimmt, reinigt man den Volemit durch Umkrystallisiren aus 8 Thln. kochendem 80proc. Alkohol. Er enthält kein Krystallwasser, schmilzt bei 140 bis 142° zu einer farblosen Flüssigkeit und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verbreitung von Caramelgeruch. Der Volemit hat einen sehr schwachen Zuckergeschmack; bei 14° löst er sich in $4^1/_2$ Thln. Wasser, aber erst in 280 Thln. Alkohol von 90 Proc. In wässeriger Lösung dreht er schwach rechts; $[\alpha]_D = +2°$. Borsäure hat keinen merklichen Einflufs auf die Drehung, während Borax die-

---

[1]) Ann. Chem. 289, 46—51. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 2, 385—390. — [3]) Bull. de la soc. myc. de France 5, 159 (1889); JB. f. 1892, S. 2826.

selbe erheblich (auf + 22,1°) steigert. Der Volemit reducirt auch nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure alkalische Kupferlösung nicht, gährt nicht mit Bierhefe und erzeugt mit Phenylhydrazin kein Osazon. Ein dem Nitromannit entsprechendes krystallinisches Nitroderivat konnte nicht erhalten werden. Durch Digestion mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein *Essigsäureester*, welcher aus 80proc. Alkohol in hexagonalen Blättern krystallisirt, bei 119° schmilzt und in essigsaurer Lösung das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 19,15°$ besitzt. Beim Mischen von Volemit, 50proc. Schwefelsäure und Aethylaldehyd oder Benzaldehyd erhält man in seideglänzenden Nadeln krystallisirende *Acetale*. Die Verbindung mit Aethylaldehyd löst sich leicht in kochendem 75proc. Alkohol, schmilzt bei 190° und dreht links. *O. H.*

Emil Fischer. Ueber den Volemit, einen neuen Heptit[1]. — Der von Bourquelot[2] in einem Hutpilz, Lactarius volemus, aufgefundene, anscheinend dem Mannit isomere und von ihm *Volemit* genannte Körper wurde vom Verfasser in den zugehörigen Zucker, *Volemose*, übergeführt und letzterer in Form seines Osazons isolirt. Der Volemit hat die Zusammensetzung $C_7H_{16}O_7$ und ist der zweite im Pflanzenreiche aufgefundene Heptit, derselbe ist durch seine physikalischen Eigenschaften von dem Perseït[3] und den übrigen synthetisch erhaltenen siebenwerthigen Alkoholen (Glucoheptit und Galaheptit) scharf unterschieden. Der Schmelzpunkt des viermal aus heifsem Alkohol umkrystallisirten Volemits liegt bei 149 und 151°, nach Bourquelot bei 141 bis 142°. Die specifische Drehung betrug in 10proc. wässeriger Lösung bei 20° $[\alpha]_D^{20°} = + 1,92$, nach Bourquelot + 1,99. Durch Oxydation mit Salpetersäure oder Brom und Soda entsteht die *Volemose*. Das Phenylhydrazon dieses Zuckers konnte wegen Mangel an Material und wegen der Löslichkeit desselben nicht in reinem Zustande isolirt werden. Das Osazon, *Phenylvolemosazon*, $C_7H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$, entsteht beim Erhitzen des Zuckers mit Phenylhydrazinacetat, bildet gelbe Krystalle und schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 196° unter Zersetzung. Es ist in heifsem Wasser sehr schwer, in heifsem Alhohol etwas leichter als Phenylglucosazon löslich. *Kb.*

---

[1] Ber. 28, 1973—1974. — [2] Vgl. das vorangehende Referat. — [3] JB. f. 1888, S. 1429; f. 1890, S. 1708 u. 2126.

Alkoholische Getränke.

V. Martinand. Wirkung der Luft auf Weinmost[1]). — Verfasser hat die Wirkung des Luftsauerstoffs auf Most, der vor jeglicher Gährung geschützt und aus Trauben durch starkes Pressen erhalten wurde, beobachtet und kommt dabei zu folgenden Resultaten: 1. Von allen Bestandtheilen des Mostes oxydirt sich der lösliche rothe Farbstoff am leichtesten. 2. In den Trauben Petit-Bouschet existiren zwei Farbstoffe, von denen sich der eine an der Luft oxydirt, der andere dagegen wenig oder fast gar nicht. Letzterer verhindert aber nicht die weitere Wirkung der Luft auf den Most. 3. Das Bouquet der Weine ist nicht nur auf das Bouquet, welches schon in den Trauben vorhanden ist, oder auf das, welches bei der Gährung entsteht, sondern bei einigen Arten auch auf das, welches durch Oxydation der Mostbestandtheile erst gebildet wird, zurückzuführen. 4. Die Färbung der weifsen Weine und deren Madeirageschmack sind der Oxydation des Mostes zuzuschreiben und entstehen nicht bei der Gährung. 5. Es ist möglich, aus rothen Trauben weifse Weine herzustellen, wenn man die ausgeprefste Flüssigkeit vor der Gährung, je nach der Weinsorte, auf 15 bis 10° abkühlt, zwecks Verhinderung einer Gährung, dann derselben Luft zuführt, um den Farbstoff zu fällen, und schliefslich filtrirt, um eine Wiederfärbung während der Gährung zu verhindern. *Kb.*

V. Martinand. Wirkung der Luft auf den Most und Wein[2]). — Unter Hinweis auf seine frühere Untersuchung[3]) berichtet Verfasser über weitere Untersuchungen, die seine Vermuthung, dafs nämlich die Oxydation und das sog. Altern des Weines mittelst eines löslichen Fermentes oder einer Diastase bewirkt wird, bestätigen. *Kb.*

C. Schulze. Die Anwendung des Pasteurisirens gegen Nachgährungen der Weine auf den Flaschen[4]). — Nach den Untersuchungen Pasteur's sollen die Weine durch Erwärmung auf 50 bis 60° in Folge der dadurch bewirkten Abtödtung aller in ihnen enthaltenen Organismen unbegrenzt haltbar gemacht werden können. Französische Berichte bestätigten dies nicht nur, sondern stellten sogar fest, dafs die auf den Flaschen erwärmten Weine vollkommen klar bleiben und in keiner Weise dadurch in ihrer

---

[1]) Compt. rend. 120, 1426—1428. — [2]) Daselbst 121, 502—504. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Landw. Jahrb. 24, 403—433.

Qualität oder Entwickelung beeinflufst werden. Die Berichte aus Deutschland und anderen Weinbau treibenden Ländern waren indessen weniger günstig, was wohl darauf zurückzuführen ist, dafs in Frankreich meist Rothweine pasteurisirt wurden, die durch ihren gröfseren Gerbstoffgehalt bereits bei der Kellerbehandlung die eiweifshaltigen Körper verlieren. Hier war das Erwärmen des Weines auf den Flaschen in den meisten Fällen unausführbar wegen der eintretenden starken Trübung. Verfasser hat durch eine grofse Zahl von Versuchen, deren Resultate in Tabellen zusammengestellt sind, festzustellen gesucht, durch welche möglichst niedere Temperatur die Hefe im Weine abgetödtet wird und ob sich durch Anwendung einer niederen Temperatur die erwähnten Nebenerscheinungen einer Pasteurisation bei 60 bis 70° ganz oder doch zum gröfsten Theil vermeiden lassen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Folgendem zusammengefafst: Die Hefe zeigt nicht in allen ihren Entwickelungsstadien gegen Erhitzen die gleiche Widerstandsfähigkeit. Letztere erreicht ihre volle Höhe vielmehr erst dann, wenn die Hefe eine mehr als etwa viertägige Entwickelung hinter sich hat. Bei der Reinhefe, Rüdesheimer Hinterhaus, wirkte im Moste, also in einem alkoholfreien Medium, eine halbstündige Einwirkung einer Temperatur von 60° C. unbedingt tödtlich; niedrigere Temperaturen mufsten entsprechend länger, so 50° C. sechs Stunden einwirken, um dasselbe zu erreichen. In alkoholhaltigen Medien, in Wein und mit Alkohol versetztem Most erlag dagegen die Hefe schon erheblich niedrigeren Temperaturen. Es ergab sich schliefslich, dafs eine zweistündige Einwirkung von 45° C. auf im Weine befindliche Hefe auch bei geringeren Alkoholmengen (6 bis 7 g pro 100 ccm) unbedingt abtödtend wirkt. Was die Einwirkung einer zweistündigen Pasteurisation bei 45° auf den Wein selbst anbetrifft, so zeigte sich, dafs eine ungünstige Beeinflussung seiner Qualität nicht stattfindet, dafs jedoch auch schon diese niedrige Temperatur in den meisten Fällen ein Trübwerden des Weines zu veranlassen scheint. Nach Beseitigung der Trübungen blieben aber die Weine bei einer abermaligen Erwärmung klar. *Kb.*

G. Nivière u. A. Hubert. Ueber das Gummi des Weines[1]. — Durch Fällung entfärbter Weine mit Alkohol werden zwei gummiartige Körper erhalten, deren einer, regelmäfsig vorhandener, bei der Oxydation mit Salpetersäure 70 bis 75 Proc. Schleimsäure liefert (arabisches Gummi giebt nur 35 Proc.) und beim Kochen

[1]) Compt. rend. **121**, 360—362; Monit. scientif. [4] **9**, II, 770—771.

mit verdünnter Schwefelsäure in Galactose, durch Einwirkung reducirender Stoffe in Dulcit übergeht. Von Dextrin unterscheidet sich dies Gummi durch die geringere optische Drehung (+ 23° statt + 223°), aufserdem wird das Weingummi durch kohlensauren Kalk im Gemisch mit Eisenchlorid aus schwach alkoholischer Lösung gefällt. Das von Frémy beschriebene Pectin ist mit diesem Gummi vielleicht identisch, dieses findet sich im Saft der Trauben und wahrscheinlich auch anderer Früchte. Dagegen entspricht ein zweiter, im Wein gefundener gummiartiger Stoff dem von Scheibler beschriebenen Pectin — dem Metapectin Frémy's —, welches aus Wurzeln — Rüben, Mohrrüben — gewonnen wurde. Im Wein scheint dieser Körper nur in Folge fehlerhafter (schleimiger) Gährung aufzutreten, seine Gegenwart wird vielleicht einen Hinweis auf die Verwendung von Rosinen zur Weinbereitung geben, soweit nicht die häufig unregelmäfsig vergohrenen Weine aus Algier und einigen Theilen Frankreichs in Betracht kommen. Dieses Gummi wird durch Bleiacetat gefällt und tritt meist neben Mannit auf, welcher wahrscheinlich durch Reduction daraus entstanden ist. Bei der Oxydation liefert es keine Schleimsäure, dagegen Oxalsäure, es ist als Condensationsproduct aus mehreren Molekülen Lävulose aufzufassen, wie das vorbeschriebene wohl aus Galactosemolekeln aufgebaut ist. Die Entdeckung und Bestimmung beider Gummiarten neben einander wird auf die Benutzung des Polarisationsapparates und die Fällung des normalen, zuerst beschriebenen Gummis mit Eisenchloridcalciumcarbonat zu begründen sein. Genauere Untersuchungen scheinen jedoch erforderlich. *Kw.*

P. Carles. Das Schönen des Weines und der anderen gegohrenen Getränke [1]). — Auszug aus einer Broschüre, welche nur die Prüfung von Hühnereiweifs behandelt. Man löst dazu 2 g allmählich zu 200 ccm in Wasser, bringt zu 100 ccm 35 ccm einer 1 proc. Tanninlösung und 0,2 g saures weinsaures Kali und schüttelt kräftig durch. Eine Probe von 5 bis 7 ccm der filtrirten Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen $^1/_2$ proc. Gelatinelösung, eine andere mit etwas Tanninlösung versetzt. Entsteht in keiner der beiden Proben eine Trübung, so bestand das Muster aus unverfälschtem, nicht geronnenem Eiweifs. Giebt Gelatine eine Fällung oder Trübung, so war ein Ueberschufs von Tannin vorhanden, das Eiweifsmuster also entweder theilweise geronnen oder mit indifferenten Stoffen versetzt gewesen. Eine Fällung mit

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 2, 228—230.

Tannin zeigt eine Fälschung mit Gelatine oder einem ähnlichen, mehr Tannin als reines Eiweifs bindenden Stoffe an. 0,5 g Eiweifs binden 0,175 g Tannin, 0,5 g Gelatine 0,550 g. Das Filtrat einer allmählich zum Kochen erhitzten Eiweifslösung giebt mit Tannin keine Fällung; tritt eine solche ein, so ist ebenfalls auf Fälschung durch Gelatine zu schliefsen. 1 g Tannin wird gefällt durch: 50 g Magermilch; 31 g flüssiges Hühnereiweifs; 25 g flüssiges Blutserum; 3,92 g russischen Fischleim, kalt; 3,1 g Handelseiweifs; 2,84 g Handelseiweifs „extra“; 2,84 g chemisch reines Eiweifs; 2,73 g trockenes Blutserum; 2,50 g russischen Fischleim, warm; 2,0 g defibrinirtes Blut; 1,25 g Gelatine; 1,0 g Fischleim, II, gereinigt (rabotée); 0,91 g Knochenleimtafeln; 0,91 g Leim, braun „Givet“; 0,87 g Gelatine „Bordeaux“; 0,80 g Gelatine „Lainé“. *Kw.*

Fr. Turié. Kochsalz in Wein[1]). — Nach den Untersuchungen des in Montpellier thätigen Verfassers können Weine von salzhaltigen Böden bis 4,5 g Kochsalz im Liter enthalten. In solchen Weinen findet sich auch ein ungewöhnlich hoher Magnesiumgehalt. Die Salze entstammen der Weinbeere selbst und nicht etwa äufserlich anhaftenden Staubmengen. *Kw.*

R. Wischin. Ueber den Einflufs von schwefliger Säure auf Traubenmost[2]). — Durch diese Untersuchung sollte festgestellt werden, wie weit die entfärbende Wirkung der schwefligen Säure auf rothen Most reicht, unter welchen Umständen sie relativ am gröfsten ist und wie weit die Hefe durch die schweflige Säure alterirt wird. Die Versuche ergeben, dafs schweflige Säure als Gas am intensivsten im Moment des Zusammentreffens mit dem Moste auf den Farbstoff einwirkt, und dafs die zur Entfärbung der gleichen Quantität und Qualität eines Mostes nöthige Menge der Säure nur davon abhängt, wie man das Gas mit dem Moste zusammenbringt. Die entfärbende Wirkung der gelösten oder mit dem Moste verdünnten Säure ist sehr gering. Als der Most in fein vertheiltem Zustande, in Form eines Regens, mit der gasförmigen Säure zusammenkam, trat völlige Entfärbung ein, während die gleiche Quantität des Mostes beim Durchleiten der fünffachen Menge des Gases kaum in seiner Farbe verändert wurde. Die Säure wird hierbei zu Schwefelsäure oxydirt.

---

[1]) Bull. de Ph. de Bordeaux, August 1894; Ref.: Rev. intern. falsif. 8, 122. — [2]) Zeitschr. Nahrungsm. 9, 245—251.

Grad der Vertheilung des Mostes	Grad der Entfärbung	mg SO_2 i. L. Most	mg H_2SO_4 i. L. Most	Verhältnifs von $H_2SO_4 : SO_2$
Sehr feiner Regen	farblos	76,7	221,5	2,9
Feiner Regen. . .	„	202,2	301,5	1,4
Gröberer Regen. .	„	218,6	307,0	1,4
Grober Regen . .	schwach rosa	323,3	323,6	1,0
Dicker Strahl. . .	dunkel rosa	572,6	331,0	0,5

Versuche im Grofsen hatten den gleichen Erfolg. Die grofse Menge der aufgenommenen schwefligen Säure legte die Vermuthung nahe, dafs nun die Gährung ausbleiben würde. In der That fing dieselbe auch erst nach Verlauf von zwei bis drei Wochen an. Diese kellergerecht behandelten Weine wurden nach drei Monaten analysirt. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt, worin der niedrige Gehalt an Gerbstoff und flüchtigen Säuren auffällt, während der Gehalt an schwefliger Säure keineswegs die stattgefundene starke Schwefelung vermuthen läfst. Verfasser hat nun weiterhin festzustellen gesucht, ob aus einer aus verschiedenen Arten zusammengesetzten Hefe bei geeigneter, successiver Einwirkung der schwefligen Säure vielleicht eine besonders widerstandsfähige isolirt werden konnte. Die Resultate von 16 verschiedenen Proben sind tabellarisch zusammengestellt und lassen erkennen, dafs die schweflige Säure wohl die Gährung zu unterdrücken, aber gewisse Hefegattungen, denen eine besondere Widerstandsfähigkeit gegen schweflige Säure zukommt, nicht zu tödten vermag. *Kb.*

E. Rieter. Ueber die Veränderungen der schwefligen Säure im Weine [1]. — Das Referat ist bereits im vorigen Jahresbericht [2]) erschienen. *Kb.*

M. Ripper. Die schweflige Säure im Weine [3]). — In einer früheren Abhandlung [4]) hat der Verfasser die Gegenwart einer Verbindung von schwefliger Säure mit Aldehyden (und Ketonen) im Weine nachgewiesen, mangels genügenden Materials aber auf Schlüsse hygienischer Natur verzichtet. Weitere Beweise für das Vorkommen der vom Verfasser als aldehydschweflige Säure zusammenfassend bezeichneten Verbindungen sind inzwischen nicht bekannt geworden, die analytische Bestimmungsmethode derselben

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. 9, 21—23. — [2]) JB. f. 1894, S. 793. — [3]) Forschungsber. über Lebensm. 2, 12—15, 35—47. — [4]) J. pr. Chem. [2] 46, 428; JB. f. 1892, S. 2627.

ist, besonders bei Verwendung des Kaliumbijodats, als Hülfsmittel der jodometrischen Titerstellung, hinreichend bequem und sehr genau. Die Statistik der in Rheinweinen vorkommenden Mengen an aldehydschwefliger Säure scheint ausreichend, der Verfasser giebt in drei Tabellen eine Auswahl von Zahlen, welche sich 1. auf 238 bessere Handelsweine, 2. auf 54 hervorragende Marken des herzoglich nassauischen Cabinetskellers und 3. auf 21 von E. Mach untersuchte Weine verschiedenen, zum Theil südländischen Ursprungs beziehen. Sie entsprechen einem Gehalt an SO_2 von 0,3 bis 26 mg auf 100 ccm Wein, und zwar zeigen die besseren Sorten die höheren Zahlen. Das Schwefeln der Weine ist nach dem Verfasser nicht allein deshalb zweckmäfsig, weil durch die schweflige Säure die Entwickelung der verschiedenen Pilze und der durch solche verursachten Weinkrankheiten und Fehler gehemmt wird, sondern auch, weil die den Geschmack und die Bekömmlichkeit beeinträchtigenden Aldehyde gebunden und in eine hygienisch unbedenkliche Form übergeführt werden. Danach wäre das im Rheingau seit alter Zeit übliche Schwefeln mit etwa 6×50 g Schwefel für jedes Stückfafs von 1200 Liter innerhalb einer zweijährigen Kellerbehandlung berechtigt, der Gehalt an freier schwefliger Säure sollte in genufsfähigen Weinen 2 mg auf 100 ccm nicht überschreiten. *Kw.*

B. Haas. Ueber den zulässigen Gehalt des Weines an schwefliger Säure[1]. — Verfasser bespricht die vom Verein der Schweizer analytischen Chemiker auf Grund der Versuche von Leuch angenommenen Grenzwerthe für den Gehalt an freier und aldehyd-schwefliger Säure im Weine, wonach der Gehalt an freier schwefliger Säure 20 mg im Liter nicht übersteigen darf und der Gesammtgehalt an freier und aldehyd-schwefliger Säure in gewöhnlichen Weinen nicht mehr als 200 mg, in Medicinalweinen nicht mehr als 20 mg pro Liter betragen soll. Verfasser ist der Ansicht, dafs diese Grenzzahlen zu hoch gegriffen sind und nicht höher sein sollten als unbedingt nöthig. Weiterhin wird festgestellt, dafs Weine, deren Destillate weder mit Silbernitrat noch mit Jodsäure und Schwefelkohlenstoff eine Spur von schwefliger Säure erkennen liefsen, trotzdem Jodlösung absorbirten, wenn sie dem Verfahren von Schmitt und Ripper zur Bestimmung der freien und gesammtschwefligen Säure unterworfen wurden. Hierdurch kann leicht der Gehalt an freier Säure um 1 bis 2 mg und der Gehalt an gesammtschwefliger Säure um 3 bis 4 mg im

[1] Zeitschr. Nahrungsm. 9, 37—39.

Liter zu hoch gefunden werden. Der zulässige Maximalgehalt an freier schwefliger Säure sollte auf 8 bis 10 mg pro Liter festgesetzt werden. Medicinalweine sollten keine freie schweflige Säure enthalten. Zur Festlegung des Maximalgehaltes an aldehydschwefliger Säure bedarf es weiterer Versuche. *Kb.*

Fausto Sestini. Die Wirkung von Alaunzusatz auf die chemische Zusammensetzung der Weine[1]). — Vor zehn Jahren berichtete Verfasser bereits über den Nachweis von Thonerde, welche dem Weine zur Conservirung zugesetzt wurde, und fand, dafs ein Zusatz von 30 g Alaun auf 1 Hektoliter nicht die höchste Grenze des natürlichen Gehaltes an Aluminiumoxyd überschreite. Die unerhebliche Menge von Thonerde, welche bei der Analyse festgestellt wurde, obwohl ein Zusatz von 30 g Alaun pro Hektoliter erfolgt war, liefs vermuthen, dafs ein Theil des Alauns im Weine gefällt würde. Die Untersuchung von drei Weinen ergab, dafs durch diesen Zusatz nach sieben Tagen ein grofser Niederschlag entstand, der im Wesentlichen Aluminium, Phosphorsäure, Calcium, Natriumtartrat, Sulfate und Farbstoff enthielt, während die Menge an flüchtigen Säuren im Weine trotzdem zugenommen hatte. Selbst nach Verlauf von einem Monat fiel noch Niederschlag aus. Durch den Zusatz des Alauns wird demnach ein grofser Theil der im Weine enthaltenen Phosphorsäure sowie etwas Calcium gefällt, während die Menge der Schwefelsäure im Weine zunimmt, wodurch also die Zusammensetzung des Weines stark verändert wird. Einen Aufschlufs über einen event. Zusatz von Alaun liefert mit Sicherheit die Untersuchung des Bodensatzes, dessen Gehalt an Al_2O_3 und H_3PO_4 in unverfälschten Weinen meist 1 Proc. nicht überschreitet, während er bei verfälschten Weinen bis ein Drittel des Gesammtgewichtes beträgt. „Das Verderben des Weines wird durch den Alaunzusatz nicht aufgehalten; das Verfahren ist also als nutzlos und schädlich unbedingt zu bekämpfen.“ *Kb.*

R. Otto. Untersuchungen über den Säuregehalt der Rhabarberblattstiele und des Rhabarberweines[2]). — Die Oxalsäure ist als Kalium- oder Calciumsalz in den Pflanzen bekanntlich weit verbreitet. Verfasser suchte nun festzustellen, ob in den Blattstielen verschiedener Rhabarberarten neben dem in Wasser unlöslichen Calciumoxalat auch in Wasser lösliche Oxalate oder freie Oxalsäure vorkommen, insbesondere sollte auch die Menge

---

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 257—262; Staz. sperim. agrar. ital. 28, 281—286. — [2]) Landw Jahrb. 24, 273—281.

der löslichen Oxalate bestimmt werden, um einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, ob einzelne Rhabarberarten wegen eines event. zu grofsen Gehaltes an löslichen Oxalaten für die Bereitung von Rhabarberwein ungeeignet sind. Die Resultate dieser Prüfungen sind folgende: Das in Wasser unlösliche Calciumoxalat fand sich in den Blattstielen aller untersuchten Arten vor und zwar zum Theil in sehr grofser Menge. Die Prüfung wurde anfangs Mai, ungefähr zur Blüthezeit, an Rheum palmatum, Rheum crispum, Rheum nepalense, Rheum nutans, Rheum leucorhizum, Rheum officinale vorgenommen. Neben dem unlöslichen Calciumoxalat fand sich in allen sechs untersuchten Arten wasserlösliches Oxalat bezw. freie Oxalsäure vor und zwar in einer Menge von 0,1913 bis 0,3161 Proc. Auch in einer späteren Vegetationsperiode blieb der Gehalt noch ein verhältnifsmäfsig hoher, wenn auch in den einzelnen Arten nicht erheblich schwankend. In dem aus verschiedenen Blattstielen bereiteten Weine fand sich lösliches Oxalat in nachweisbarer Menge und zwar im Liter 0,670 g Oxalsäure. Dieser die Gesundheit immerhin benachtheiligende Gehalt an löslichem Oxalat läfst sich indessen sehr leicht durch Zusatz der berechneten Menge Calciumcarbonat entfernen, denn nach Zusatz des Calciumcarbonats und Umrühren konnte nach fünf Tagen in dem Weine keine Oxalsäure mehr nachgewiesen werden. Aufserdem hatte der Wein wesentlich von seiner Bitterkeit verloren, während er andererseits noch sauer war und seine ursprüngliche Farbe noch hatte. In analoger Weise konnte auch der aus den Blattstielen ausgeprefste, unvergohrene Saft von Oxalsäure befreit werden. *Kb.*

R. Otto. Zur Kenntnifs des Säuregehaltes der Rhabarberstiele [1]). — Verfasser hat die Untersuchungen über die aus Rhabarberstielen geprefsten Säfte fortgesetzt [2]). Sterilisirte Säfte enthielten drei bis vier Wochen nach der Pressung in 100 ccm 1,3333 bis 1,6482 g Gesammtsäure, ber. als Aepfelsäure; 0,3384 bis 0,3510 g lösliche Oxalate, ber. als Oxalsäure, und 1,438 bis 1,828 g Gesammtzucker nach der Inversion, ber. als Invertzucker. Diese Zahlen sind für Gesammtsäure und Oxalsäure etwas niedriger als bei den nicht sterilisirten Säften. *Rh.*

Max Bücheler. Die Branntwein-Industrie [3]). — Verfasser hat im Auftrage Stammer's dessen Lehrbuch der Branntweinbrennerei, welches 1875 erschienen war, einer Neubearbeitung

---

[1]) Apoth.-Zeitg. 10, 549; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 569. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Zweite vollständig umgearbeitete Auflage des Lehrbuchs der Branntweinbrennerei von K. Stammer: Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1895.

unterzogen und darin den gewaltigen Fortschritten Rechnung getragen, welche die gesammte Gährungsindustrie und die Branntweinbrennerei während dieser Zeit zu verzeichnen hatten. Das Werk, welches den Bedürfnissen des Praktikers in erster Linie entsprechen will, bringt eine umfassende Beschreibung und durch zahlreiche Illustrationen unterstützte Darstellung der einzelnen, in den genannten Industrien üblichen und bewährten Arbeitsverfahren, der verwendeten Rohstoffe, der in den verschiedenen Betrieben gebräuchlichen maschinellen und apparativen Einrichtungen, sowie der Fabrikationsproducte und gewährt namentlich auch den in Betracht kommenden Untersuchungsmethoden einen breiten Raum. Verfasser beschränkt seine Schilderung nicht blofs auf die deutschen — durch die Maischraumsteuer bedingten — Betriebsverhältnisse, sondern zieht auch, zum Theil auf eigene Beobachtungen gestützt, die Spirituserzeugung anderer Länder, wie Oesterreich-Ungarn, Belgien, Frankreich, Amerika, in den Kreis der Betrachtung. Indessen hat nach dem Urtheil des Verfassers die landwirthschaftliche Brennerei in keinem anderen Lande eine so hohe Stufe der Vervollkommnung erreicht, als gerade in Deutschland. *Kp.*

G. R. Brock in Hamburg-Steinwärder. Verfahren zur Reinigung von Spiritus u. dergl. D. R.-P. Nr. 83460 [1]). — Die zu reinigenden Flüssigkeiten werden in einem Behälter unter Druck erhitzt und die nach Ueberschreitung eines gewissen Druckes entweichenden Dämpfe werden mittelst Injector u. dgl. in den unteren Theil des Behälters, in welchem sich Holzkohle u. dgl. zwischen zwei Siebböden befindet, zurückgeführt. *Smdt.*

Karl Windisch. Die Zusammensetzung des Kirschbranntweins [2]). — In zwei einleitenden Abschnitten stellt der Verfasser die Ergebnisse der älteren Arbeiten über die Zusammensetzung der Kirschfrucht und die Darstellung des Kirschbranntweins zusammen. Der Zuckergehalt der vorzugsweise verwendeten kleinen schwarzen Waldkirschen (mérises) schwankt nach Gegend und Reifezustand von 4 bis 18 Proc., die Kerne werden vor der Vergährung in der Regel nicht oder nur zum Theil zerstofsen; aus 100 kg Kirschen können bis zu 12 Liter Kirschbranntwein mit 50 Raumproc. Alkohol gewonnen werden, aus 100 Liter Kirschmaische destilliren 4 bis 6 Liter (nach steuerlicher Annahme 4,5 Liter) Alkohol. Dem Verfasser standen zur Verfügung: 1. 150 Liter gewöhnlicher, unverfälschter Kirschbranntwein, aus

[1]) Patentbl. 16, 824. — [2]) Arb. a. d. Kais. Gesundh.-Amt 11, 285—389.

den Erzeugnissen zahlreicher elsässischer Kleinbetriebe gemischt. 2. 45 Liter Kirschbranntwein, der aus einer Kirschmaische nach halbjähriger Lagerung abdestillirt war (Spätbrand), und 3. Kirschmaische nebst dem daraus im Betriebe erhaltenen Destillat. Die Branntweine und die Maische wurden auf einem kupfernen Colonnenapparat in Vorlauf, Hauptmenge und drei Nachlauffractionen zerlegt und dann im Laboratorium weiter untersucht. In je 100 Liter Kirschbranntwein [*a* und *b*], Spätbrand [*c*] und Maische ([*d*], zur Bereitung von [*b*] verwendet) wurden gefunden:

	a	*b*	*c*	*d*
Die Dichte 15/15°	0,9372	0,9324	0,9358	1,0206
Aethylalkohol	41 200 g	43 600 g	41 800 g	8200 g
Acetaldehyd	4,6	2,1	4,0	1,4
Acetal	1,6	0,8	1,6	0,5
Ameisensäure	1,3	0,9	1,4	0,6
Essigsäure	62,6	56,2	71,6	175,6
norm. Buttersäure	2,9	2,0	3,5	1,8
höhere Fettsäuren	3,8	2,8	2,9	1,6
Ameisensäure-Aethylester	2,1	1,2	1,6	0,5
Essigsäure-Aethylester	75,3	65,7	120,4	22.8
norm. Buttersäure-Aethylester	4,5	3,2	4,7	1,4
Ester höherer Fettsäuren	9,3	6,8	11,7	2,0
norm. Propylalkohol	3,8	2,5	2,7	2,7 (zusammen mit Isobutylalkohol)
Isobutylalkohol	6,2	3,5	5,6	
Amylalkohol	25,8	20,0	33,4	8.1
Gesammtblausäure	7,98	3,13	10,22	1,42
freie Blausäure	5,14	1,96	6,98	—
gebundene Blausäure	2,84	1,17	3,24	—
Benzaldehyd	1,3	0,4	2,0	3,1
Benzaldehydcyanhydrin	14,0	5,8	15,94	—
Benzoësäure	0,06	Spur	0,3	0,1
Benzoësäure-Aethylester	8.4	5,9	12,0	1,4
Furfurol	0,58	0,73	0,46	Spur
Ammoniak und (wenig) Amine	0,41	0,52	0,27	—
hochsiedendes Oel (Terpen?)	0,3	0,35	0,5	—
Glycerin und Isobutylenglycol	1,7	1,2	2,3	557,0
Extract	10,8	12,73	16,76	8240,0
Mineralbestandtheile	6,2	6,94	9,33	730,0
metallisches Kupfer	1,63	1,95	2,74	0,17

In der Maische waren aufserdem an nichtflüchtigen Säuren (als Aepfelsäure berechnet) 478,0 g, an reducirendem Zucker (als Invertzucker) 178,0 g; ein Vergleich der Zahlen zu *b* und *d* ist nicht

zulässig, weil die Maische vor der Untersuchung gelagert und verändert war und weil nicht feststeht, dafs bei der Destillation kein Zusatz (Nachlauf früherer Destillationen) gemacht ist. In einem zweiten Abschnitt erörtert der Verfasser die Untersuchung des Kirschbranntweins im Kleinen und giebt zunächst eine Zusammenstellung der Verfahren zur Erkennung und Bestimmung der Blausäure, ebenso der veröffentlichten Analysen von Kirschbranntwein. Nach den Erfahrungen des Verfassers empfiehlt sich die gewichtsanalytische Bestimmung der freien Blausäure, sowie — nach Zerlegen des Benzaldehydcyanhydrins durch kurzes Schütteln mit Ammoniak — der Gesammtblausäure, nächstdem kommen noch die Verfahren nach Volhard oder Vielhaber in Betracht; sind Chloride zugegen, so werden drei Viertel der zu untersuchenden Branntweinmenge unmittelbar in Silbernitratlösung destillirt. Weiter hat der Verfasser Maischen aus sechs verschiedenen Kirschensorten hergestellt und hat sie a) nach Absonderung der Kerne, b) im Gemisch mit den unverletzten Kernen, und c) auf den zerstofsenen Kernen vergähren lassen. Blausäure war in allen Destillaten enthalten, das Zerstofsen der Kerne erhöht den Blausäuregehalt im Allgemeinen nicht, verschlechtert aber den Geschmack. Der Gesammtblausäuregehalt lag meist zwischen 10 und 40 mg auf 100 g Alkohol, bei Destillaten aus den entkernten Maischen zwischen 1,2 und 14 mg. Durch besondere Versuche wurde ferner erwiesen, dafs das Röse'sche Verfahren der Fuselölbestimmung auf Kirschbranntwein anwendbar ist, wenn dieser zuvor über Kalilauge destillirt wird. Der Gehalt an Benzaldehyd kann auf folgendem Wege ermittelt werden. Der Destillationsrückstand von 1 Liter Kirschbranntwein wird mit Sodalösung neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ölige Verdunstungsrückstand wird in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit einigen Cubikcentimetern einer frisch bereiteten Lösung von 2 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Thln. krystallisirtem Natriumacetat in 20 Thln. Wasser in der Kälte gefällt. Der Niederschlag wird mit stark verdünntem und gekühltem Weingeist, dann mit etwas Aether gewaschen und gewogen. Die Ameisensäure wird durch Wägung des aus Chlorid reducirten Quecksilberchlorürs bestimmt. Vor der Untersuchung auf Essigsäure und Buttersäure ist Ameisensäure und Blausäure durch Chromsäure zu zerstören. Gut nachgemachter Kirschbranntwein dürfte von echtem durch die chemische Analyse nicht zu unterscheiden sein. Zum Schlufs giebt der Verfasser eine Zusammenstellung von 91 älteren Analysen. *Kw.*

Kobert. Ueber den Kwafs[1]). — Kwafs ist ein in Rufsland beliebtes, alkoholarmes, angenehmes und billiges Getränk aus Mehl, Malz oder Brot oder Gemischen dieser Stoffe und Hefe; die Zusammensetzung hängt von dem Bereitungsverfahren, der Temperatur und der Dauer der Aufbewahrung ab. Bei 20 Proben wurden gefunden: die Dichte 1,006 bis 1,016, Alkohol in Spuren bis 2,6 Raumproc., Kohlensäure 0,035 bis 0,159 Proc., Essigsäure 0,007 bis 0,082 Proc., Milchsäure 0,18 bis 0,48 Proc., Extractgehalt 1,0 bis 5,2 Proc. Kwafs enthält viel Hefepilze, aber nur wenig Bacterien, tödtet sogar Cholera- und Typhuskeime ziemlich schnell. Zur Bereitung empfiehlt der Verfasser u. a. folgende Vorschrift: 400 g Roggenmehl und 800 g Roggenmalz werden für sich mit kochendem Wasser verrührt, alsdann vermischt, mit Wasser auf etwa 15 Liter gebracht und nach Zusatz von 800 g getrockneter Schwarzbrotscheiben längere Zeit gekocht. In der abgekühlten und geklärten Flüssigkeit löst man 600 g Zucker und füllt die mit Hefe, Kwafs und Rosinen versetzte Flüssigkeit auf gut zu verschliefsende Flaschen. Diese sind mindestens zwei Tage recht kühl zu lagern, aber auch längere Zeit haltbar. *Kw.*

E. Kwafs, ein gesundes und billiges Volksgetränk[2]). — Der Kwafs ist ein durch saure und alkoholische Gährung aus Mehl oder Malz oder Brot oder einem Gemisch derselben bereitetes, im Stadium der Nachgährung befindliches alkoholarmes und hopfenfreies Getränk, dem gewürzige Zusätze, wie z. B. Pfefferminze, hinzugefügt werden können. Die Farbe ist wechselnd wie die des Bieres. Der Gebrauch des Kwafs ist im russischen Reiche sehr verbreitet und in Hospitälern, sowie in der russischen Armee als Heil- und Genufsmittel eingeführt. Der Kwafs, zu dessen Bereitung verschiedene Vorschriften angegeben sind, hat das spec. Gew. 1,004 bis 1,007 und enthält 99,16 Thle. Wasser, 0,20 Thle. Alkohol, 0,41 Thle. Zucker und 0,26 Thle. Milchsäure. Die Zusammensetzung ist indessen von der Temperatur abhängig, bei der die Gährung stattfindet, und ändert sich mit der Zeit. In zwei Tabellen ist die Zusammensetzung von sechs Sorten Kwafs verschiedener Herkunft, sowie die den einzelnen Sorten entsprechende Menge der Extractbestandtheile angegeben. *Kb.*

---

[1]) Wien. klinische Rundsch. 1895, S. 22—23, 67—69, 85—87, 103—104; Ref.: Therapeut. Monatsh. 9, 273—274. — [2]) Zeitschr. Nahrungsm. 9, 254—258.

Aether und Ester.

F. Zechini. Beiträge zum Studium der organischen Verbindungen des vierwerthigen Sauerstoffs [1]). — Auf die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs hat zuerst Friedel hingewiesen, als er aus Methyläther und Salzsäure eine Verbindung erhielt, welche die Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > O < \begin{matrix} H \\ Cl, \end{matrix}$$

hatte und deren Siedepunkt bei —1 bis 3° lag. Verfasser hat nun versucht, denselben Aether mit Jodmethyl zu verbinden. Zu diesem Zweck wurde Jodmethyl zum Methyläther bei —18° gegeben. Bei der Destillation des Reactionsproductes ging bei 0 bis 1° eine Flüssigkeit über. Die Schwierigkeiten, die sich der Untersuchung dieser Flüssigkeiten entgegen stellten, veranlaſsten einen anderen Weg einzuschlagen, um zu constatiren, ob überhaupt eine Verbindung zwischen Methyläther und Salzsäure bezw. Jodmethyl stattfindet und unter welchen Umständen die Verbindung stabil genug ist, um eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode vornehmen zu können. In einem Lösungsmittel wurden gewisse Mengen von Methyläther gelöst und entsprechende Mengen von Chlorwasserstoff bezw. Jodmethyl zugegeben. Wenn nun eine Verbindung stattfände, dürfte sich der Gefrierpunkt nicht ändern, andernfalls müſste eine Erniedrigung des Gefrierpunktes erfolgen, die um so gröſser wäre, je weniger die beiden Körper mit einander reagirt hätten. Die Resultate dieser Bestimmungen, welche in einer Tabelle niedergelegt sind, fielen negativ aus. Verfasser ist der Ansicht, daſs diese Verbindungen vom Lösungsmittel selbst wieder zersetzt werden. *Kb.*

Lassar-Cohn. Zur Kenntniſs des Aethers [2]). — Zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure im Mageninhalte empfiehlt Boas [3]), dieselbe mit alkoholfreiem Aether zu extrahiren und die ätherische Lösung mit Wasser durchzuschütteln. Die Milchsäure bleibt alsdann nach dem Abdunsten des Aethers im wässerigen Rückstande und wird darin festgestellt, indem man dieselbe durch Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure zu Aldehyd und Ameisensäure bezw. Kohlensäure und Wasser oxydirt. Die Anwesenheit von Aldehyd kann auf verschiedene Weise erkannt werden. Hierfür läſst sich also nur ein vollkommen alkoholfreier

[1]) Gazz chim. ital. 25, II, 58—63. — [2]) Ann. Chem. 284, 226—232. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 499.

Aether verwenden, der nach den Versuchen des Verfassers allerdings sehr schwer zu beschaffen ist. Die empfindlichste Probe auf Aldehyd ist die mit Nefsler'schem Reagens, womit indessen selbst der beste Aether einen starken rothen Niederschlag gab. Für diese Prüfung wurden die aus dem oxydirten wässerigen Auszuge aufsteigenden Dämpfe durch einen stark abwärts gerichteten Kühler direct in das Nefsler'sche Reagens eingeleitet. Trotz der nur etwa 0,001 Proc. betragenden Menge des Aldehyds ist der Niederschlag ein recht starker. Zur Darstellung von reinem Aether eignen sich drei Methoden: 1. Durch Synthese ohne Verwendung von Alkohol. 2. Durch Reinigung in Form von Krystalläther. Für die Herstellung gröfserer Mengen von Aether sind jedoch beide Methoden ungeeignet, so dafs nur 3. die Reinigung des Handelsproductes vorgenommen werden kann. Zu diesem Zweck wurde der Aether zunächst behufs Entfernung des Vinylalkohols mit alkalischer Quecksilberlösung behandelt. Der auf diese Weise gereinigte Aether gab im Gegensatz zum Rohäther mit Nefsler's Reagens keine Färbung. Als derselbe jedoch mit dem Oxydationsgemisch erhitzt wurde, trat wieder starke Fällung ein, wodurch die Anwesenheit von Alkohol constatirt war. Um nun diesen noch zu entfernen, wurde der wieder mit Calciumchlorid getrocknete Aether mit einer flüssigen Legirung von 2 Thln. Kalium und 1 Thl. Natrium behandelt. Der schliefslich abdestillirte Aether gab jedoch nach kurzem Kochen mit dem Oxydationsgemisch wiederum eine Trübung mit dem Nefsler-schen Reagens. Daraufhin wurde versucht, den Alkohol durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein zu Aldehyd bezw. Säure zu oxydiren. Zur Fixirung des Aldehyds und der Säure wurde der abdestillirte Aether mit Phenylhydrazin gemischt und nach 24 Stunden abdestillirt. Der Aether selbst gab jetzt mit Nefsler's Reagens nur eine ganz schwache Trübung, welche wahrscheinlich durch Spuren von Ammoniak oder Aminbasen veranlafst wurde. Diese Reaction blieb deshalb auch aus, als dieser Aether von Neuem mit Salicylsäure destillirt wurde. Nach dem Erwärmen mit dem Oxydationsgemisch gab indessen selbst der so gereinigte Aether wieder einen rothen Niederschlag in dem Nefsler'schen Reagens. Die Oxydation des Alkohols mit Bichromat und Schwefelsäure hatte keinen besseren Erfolg. Die Menge des Aldehyds wurde jodometrisch ermittelt und betrug 0,001012 Proc. Der auf die angegebene Weise gereinigte Aether läfst sich zur qualitativen Prüfung auf Milchsäure verwenden, da solcher Aether nach der Oxydation beim Kochen erst nach wenigen Minuten die

Trübung in Nefsler's Reagens hervorruft, während die milchsäurehaltigen Flüssigkeiten, in entsprechender Weise behandelt, sofort einen Niederschlag geben. Bei der quantitativen Bestimmung der Milchsäure würde dieser Factor jedoch nicht unberücksichtigt bleiben dürfen. Ob diese Spuren von Aldehyd, welche in dem gereinigten Aether noch enthalten waren, auf einen Alkoholgehalt oder eine andere, ebenfalls Aldehyd liefernde Verunreinigung zurückzuführen sind, bleibt unentschieden. *Kb.*

L. Henry. Untersuchungen über Monokohlenstoffderivate. § IX. Ueber verschiedene Chlorderivate der Methylenäther[1]). — Die vom Verfasser früher[2]) angegebene Methode zur Darstellung von Chlormethylenäther ist auch mit Monochloralkohol oder Glycolmonochlorhydrin ausgeführt worden. *Glycolmonochlorhydrin*, $CH_2Cl.CH_2OH$, (1 Mol.) löst sich in 40 proc. Methanal (1 Mol.) auf. Die durch eine Kältemischung gekühlte Lösung wird mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, wobei sich zwei Schichten bilden, von denen die obere Wasser und Salzsäure, die untere farblose dagegen das entstehende Product enthält. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck entwickelt sich anfangs viel Salzsäure. Es wurden drei Fractionen gesammelt. Die erste unter 100° siedende Fraction ist eine farblose, specifisch schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche aus der Einwirkung der Salzsäure auf Methanal hervorging und die in der Wärme wenig stabil und dem Chlormethylalkohol ähnlich ist. Die zweite und gröfste, zwischen 130 bis 170° siedende Fraction ist das eigentliche Reactionsproduct, das *Bichlormethyläthyloxyd*:

$$CH_2O + CH_2OH.CH_2Cl = CH_2{<}^{O.CH_2.CH_2Cl}_{OH,}$$

$$CH_2{<}^{O.CH_2.CH_2Cl}_{OH} + HCl = H_2O + CH_2{<}^{O.CH_2.CH_2Cl}_{Cl.}$$

Die dritte, zwischen 200 bis 220° siedende Fraction ist das *Bichlorbiäthylmethanal*,

$$CH_2{<}^{O.CH_2.CH_2Cl}_{O.CH_2.CH_2Cl},$$

das offenbar aus dem vorhergehenden Körper und unverändertem Glycolchlorhydrin entstand:

$$CH_2{<}^{O.CH_2.CH_2Cl}_{Cl} + CH_2OH.CH_2Cl = HCl + CH_2{<}^{OCH_2CH_2Cl}_{OCH_2CH_2Cl.}$$

Das Bichlormethyläthyloxyd ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit mit einem bei allen diesen Verbindungen auftretenden,

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 29, 223—245. — [2]) JB. f. 1891, S. 1344; f. 1893, S. 666.

stechenden Geruch, sowie einem unangenehmen, bitteren Geschmack, unlöslich in Wasser. Spec. Gew. bei 12° = 1,2662. Siedep. 153 bis 154° bei 744 mm Druck. Durch Einführung des Chlors ist auch hier wie bei anderen Verbindungen der Siedepunkt um 73° erhöht worden.

$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	35°	$CH_3COOCH_2CH_3$	75°
$CH_3CH_2OCH_2CH_2Cl$	108°	$CH_3COOCH_2CH_2Cl$	148°.

$$CH_2<^{OCH_2CH_3}_{Cl} \quad 80°.$$

$$CH_2<^{OCH_2.CH_2Cl}_{Cl} \quad 153°.$$

Der verschiedene Charakter der beiden Chloratome ist aus der Formel $\underset{\alpha}{H_2CCl}.O.\underset{\beta}{CH_2.CH_2Cl}$ ersichtlich. Die zweimal vorhandene CH_2Cl-Gruppe ist sowohl mit Sauerstoff als auch mit Kohlenstoff verbunden. Ersterer (α) kommt mehr der Charakter eines Säurechlorids, letzterer der eines Haloidesters zu. Dementsprechend ist auch die Wirkung von Wasser und Alkohol auf diesen Körper. Wasser zersetzt die Verbindung nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur im Sinne der Gleichungen:

$$CH_2<^{OCH_2.CH_2Cl}_{Cl} + H_2O = CH_2<^{OCH_2CH_2Cl}_{OH} + HCl$$

$$CH_2<^{OCH_2CH_2Cl}_{OH} = CH_2O + CH_2OH.CH_2Cl,$$

schliefslich in Methanal und Aethylenchlorhydrin. Alkohol wirkt bei gewöhnlicher Temperatur heftig ein unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und unter Bildung von *Bioxyalkylmethanal* der allgemeinen Formel:

$$CH_2<^{OCH_2.CH_2Cl}_{OC_nH_x}.$$

Da Glycolmonochlorhydrin nichts anderes als Chloräthylalkohol ist, so mufs es auch als solcher wirken. In der That entsteht beim Zusammenmischen desselben mit Bichlormethyläthyloxyd unter Abspaltung von Salzsäure das oben schon erwähnte, in der dritten Fraction enthaltene symmetrische *Bichlorbioxyäthylmethanal*:

$$CH_2<^{OCH_2CH_2Cl}_{OCH_2CH_2Cl}.$$

Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit mit schwachem, nicht unangenehmem Geruch und scharfem Geschmack. Spec. Gew. bei 10,5° = 1,2406. Siedep. 218 bis 219° unter 760 mm Druck. Durch den Eintritt von Cl in die beiden CH_3-Gruppen ist hier der Siedepunkt

um 131° erhöht worden, bei dem Essigsäureäthyläther dagegen nur um 123°. *Trimethylenmonochlorhydrin*, $HO.CH_2.CH_2.CH_2.Cl$, giebt bei der Behandlung mit Methanal und Chlorwasserstoffsäure den *Bichlormethylpropyläther*, $Cl.CH_2.O.CH_2.CH_2.CH_2Cl$, der bei der Einwirkung von Trimethylenchlorhydrin weiterhin in *Bichlorbipropylmethylal*, $CH_2(O.CH_2.CH_2.CH_2.Cl)_2$, übergeht. Letzteres, dem Biäthylderivat sehr ähnlich, ist eine farblose, dickliche Flüssigkeit mit schwach ätherischem Geruch und scharfem Geschmack. Spec. Gew. bei 3,3° = 1,1631. Siedepunkt unter 766 mm Druck 255 bis 258°. In Wasser ist es unlöslich und nicht zersetzlich, in Aether und Alkohol leicht löslich. Aus dem Vergleich der Dichten ist ersichtlich, dafs dieselben mit steigendem Molekulargewicht abnehmen. Zum Schlufs vergleicht Verfasser die Siedepunkte der Methylalkyläther sowie ihrer Chlorderivate und kommt dabei zu folgenden Resultaten: 1. Sauerstoff und Chlor in demselben Theil einer Kohlenstoffverbindung begünstigen deren Flüchtigkeit. 2. Der Grad dieses Einflusses hängt ab: a) von der relativen Nähe dieser beiden Elemente, b) von der Zahl ihrer Atome. 3. Die relative Nähe der beiden Elemente betreffend: a) den Einflufs üben sie nur in unmittelbarer Nachbarschaft aus; b) derselbe ist am gröfsten, wenn beide Elemente an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind; c) dieser Einflufs besteht noch, wenn die beiden Elemente an zwei benachbarte, direct verbundene Kohlenstoffatome gekettet sind; d) der Einflufs verschwindet, wenn zwischen den beiden Kohlenstoffatomen ein drittes steht. *Kb.*

Louis Henry. Ueber eine neue Classe von Aether: Das Methylenlactat [1]. — Verfasser hat Methanal, $(H_2C:O)_n$, auf verschiedene hydroxylreiche Verbindungen, insbesondere Milchsäure, einwirken lassen. Zu diesem Zweck wurde Methanal mit molekularen Mengen der Säure am Kühler einige Stunden erhitzt, wobei der Aldehyd rasch und vollständig verschwindet. Bei der darauf folgenden Destillation wurde eine mittlere Fraction erhalten, welche das *Methylenmonolactat*,

$$\begin{array}{l} OC.O \diagdown \\ \quad\cdot \qquad\quad CH_2, \\ HC.O \diagup \\ \quad\cdot \\ CH_3 \end{array}$$

darstellte. Es wurden 25 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten. Das Product ist Alkohol- und Säureäther zugleich und der erste Vertreter dieser Art. Der Aether ist eine farblose,

[1] Compt. rend. 120, 333—335; Belg. Acad. Bull. [3] 29, 219—222.

leicht bewegliche Flüssigkeit mit an Methanal erinnerndem Geruch. Spec. Gew. bei 2,5° = 1,1974. Siedepunkt bei 754 mm Druck 153 bis 154°. In einer Aether-Kohlensäuremischung erstarrt er und schmilzt bei ca. — 28° wieder. In Wasser ist er unlöslich, wird aber in der Wärme durch Wasser in seine Componenten zerlegt. Silbernitrat wird durch ihn zersetzt. Brom wird ohne merkliche Reaction aufgelöst, was um so bemerkenswerther ist, als sich das entsprechende Propylenderivat damit explosionsartig verbindet. Wässeriges Ammoniak, primäre sowie secundäre Amine zersetzen den Aether rasch. Verfasser beabsichtigt diese Untersuchung noch weiter auszudehnen und bemerkt am Schlufs, dafs die Reaction des Trioxymethylens mit Glycerin und Monochlorglycerin unter Bildung der entsprechenden Methylenäther sehr glatt verläuft:

$$\begin{matrix} H_2C.OH \\ \cdot \\ HC.O \\ \cdot \\ H_2C.O \end{matrix} \!\!> CH_2,\ \text{Siedep. } 197^{\circ}. \qquad \begin{matrix} H_2C.Cl \\ \cdot \\ HC.O \\ \cdot \\ H_2C.O \end{matrix} \!\!> CH_2,\ \text{Siedep. } 150^{\circ}.$$

Kb.

E. Haworth und W. H. Perkin jun. Phenyläther des Methylen- und Aethylenglycols. Synthese des α-Methylbutyrolactons[1]). — Die Darstellung dieser Verbindungen, welche zu synthetischen Versuchen verwendet wurden, ist beschrieben. *Methylenglycoldiphenyläther*, $C_6H_5.O.CH_2.O.C_6H_5$, wurde erhalten durch Digestion von Methylenchlorid mit Phenolnatrium. Derselbe ist eine farblose, krystallinische Substanz, welche bei 20° schmilzt und bei 205° destillirt unter 50 mm Druck. *Aethylenglycolphenyläther*, $C_6H_5.O.CH_2.CH_2OH$, entsteht quantitativ bei der Einwirkung von Glycolchlorhydrin auf Natriumphenolat. Er ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, die bei 165° unter 80 mm Druck siedet. Aethylenbromid liefert beim Digeriren mit Natriumphenolat den *Bromhydrinphenyläther*, $C_6H_5.O.CH_2.CH_2.Br$, neben dem *Glycoldiphenyläther*, $C_6H_5.O.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$. Ersterer ist eine farblose, krystallinische Substanz, die bei 32° schmilzt und bei 144° unter 40 mm Druck siedet. Letzterer bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 96°. *Chlorhydrinphenyläther*, $C_6H_5.O.CH_2.CH_2.Cl$, entsteht beim Digeriren von Aethylenchlorobromid mit Natriumphenolat und ist farblos, krystallinisch. Schmelzp. 30°. Siedep. 220°. Zur Darstellung des *α-Methylbutyrolactons* wurde die Natriumverbindung des Methylmalonsäureäthylesters in alkoholischer

[1]) Chem. News 71, 146.

Lösung mit Bromhydrinphenyläther digerirt. Der entstandene *γ-Phenoxyäthyl-α-methylmalonsäureäthylester*, $(COOC_2H_5)_2.C(CH_3).CH_2.CH_2.O.C_6H_5$, ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 230° unter 45 mm Druck siedet und durch Hydrolyse in *γ-Phenoxyäthyl-α-methylmalonsäure*, $(COOH)_2.C(CH_3).CH_2.CH_2.O.C_6H_5$, umgewandelt wird. Diese bei 125° schmelzende Säure zersetzt sich bei der Destillation in Kohlendioxyd und *γ-Phenoxyäthyl-α-methylessigsäure*. Schmelzp. 77°. Durch Behandlung dieser Säure mit Bromwasserstoffsäure und darauf folgender Digestion mit Sodalösung bilden sich Phenol und *α-Methylbutyrolacton*,

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2.CH_2 \\ \quad\;\; CO\text{---}O, \end{array}$$

ein farbloses, bei 201° siedendes Oel. *Kb.*

Ph. A. Guye und L. Chavanne. Active Amylester[1]. — 1. Im weiteren Verfolg früherer Untersuchungen[2]) über die Amylester der normalen aliphatischen Säuren haben die Verfasser festzustellen gesucht, ob sich das Maximum von $[\alpha]_D$ in dieser Reihe durch Temperaturerhöhung ändert. Die Beobachtungen haben ergeben, dafs innerhalb der Versuchsgrenzen eine Aenderung von $[\alpha]_D$ nicht stattfindet.

	$[\alpha]_D$ bei 20 bis 22°	$[\alpha]_D$ bei 60 bis 70°
Amylformiat	+ 2,01	+ 1,98
Amylacetat	+ 2,53	+ 2,51
Amylpropionat	+ 2,77	+ 2,68
Amylbutyrat	+ 2,69	+ 2,54
Amylpalmitat	+ 1,45	+ 1,16

2. Aufserdem wurden noch einige Aether des activen Amylalkohols dargestellt, die indessen schwer zu reinigen waren. Das Drehungsvermögen ist sehr gering. Dieselben weisen jedoch wie die Ester ein Maximum des Drehungsvermögens auf, desgleichen geht das Asymmetrieproduct durch ein Maximum durch. Nur der Benzylamyläther giebt für $[\alpha]_D$ einen Werth, der von den anderen ziemlich abweicht, da der Aether auch einer anderen Gruppe angehört.

---

[1]) Compt. rend. 120, 452—454. — [2]) JB. f. 1894, S. 807 f.

	Siedep.	Spec. Gew.	Ablenkung α_D	Länge in dcm	Drehungsvermögen $[\alpha]_D$	Asymmetr.-Product $P \times 10^6$
1. Methylamyläther .	87,5— 88,5	0,754	+ 0,29	1	+ 0,39	218
2. Aethylamyläther .	107,5—109	0,759	+ 0,23	0,5	+ 0,61	332
3. Propylamyläther .	125—127	0,783	+ 0,35	0,5	+ 0,90	374
4. Isobutylamyläther	145—147	0,773	+ 0,75	1	+ 0,96	373
5. Isoamylamyläther .	145—147	0,774	+ 0,27	0,5	+ 0,70	351
6. Cetylamyläther . .	145—147	0,805	+ 0,25	1	+ 0,31	104
7. Benzylamyläther .	231—233	0,911	+ 0,83	0,5	+ 1,83	(307)

Im dritten Abschnitt sind die neuerdings revidirten Resultate von Le Bél über die Ester des secundären activen Amylalkohols angegeben.

	Siedep.	Spec. Gew.	Ablenkung α_D	Länge in dcm	Drehungsvermögen $[\alpha]_D$	Asymmetr.-Product $P \times 10^6$
1. Sec. Amylacetat .	125—130	0,962	— 1,95	0,5	— 4,06	249
2. „ Amylpropionat	145—150	0,892	— 3,38	0,5	— 8,55	390
3. „ Amylbutyrat .	165—170	0,889	— 3,67	0,5	— 8,25	483
4. „ Amylvalerat .	165—170	0,889	— 3,67	0,5	— 8,25	490
5. „ Amylcapronat	165—170	0,889	— 3,67	0,5	— 8,25	487

4. Die verschiedenen Serien der untersuchten Körper zeigen alle ein Maximum des Drehungsvermögens, das mit dem Maximum des Asymmetrieproductes innerhalb der Grenze von ein bis zwei Gliedern der Reihe übereinstimmt. Diesem Maximum wird man jedoch nicht in allen homologen Reihen der activen Körper begegnen. Wenn in einer Amylester-Reihe das erste Glied mit einer Säure von hohem Molekulargewicht gebildet ist, dann wird sich dieses erste Glied schon auf dem absteigenden Theil der Curve befinden, das Drehungsvermögen wird constant abnehmen und es wird sich weder hier noch bei dem Asymmetrieproduct ein Maximum zeigen.

	Siedep.	Spec. Gew.	$[\alpha]_D$	Asymmetr.-Prod. $P \times 10^6$
Amylbenzoat, C_6H_5COOR	253—254	0,988	+ 4,96	275
Amylphenylacetat, $C_6H_5.CH_2.COOR$ . . .	265—266	0,982	+ 3,84	245
Amylphenylpropionat, $C_6H_5.CH_2CH_2COOR$	279—280	0,976	+ 2,15	218

Kb.

Albert Colson. Cyanäther und Alkoholnitrile[1]). — Zu dieser im Wesentlichen bereits im vorigen Jahresbericht[2]) referirten Arbeit ist ergänzend nachzutragen, dafs die daselbst beschriebenen Aether der Formel,

$$CH_3CH<^{OC_2H_5}_{CN},$$

entsprechen. Gegen Wärme, kochendes Wasser und selbst Alkalien sind sie widerstandsfähig. Durch Schmelzen mit Kali werden sie dagegen unter Entwickelung von Ammoniak, aber ohne Bildung von Cyanwasserstoff bezw. Cyaniden, zersetzt. Anders verhält sich das von Gautier und Simpson dargestellte Milchsäurenitril und seine Homologen, die sehr leicht durch Wärme, Wasser oder Alkali in ihre Componenten, Blausäure und Aldehyd, zerfallen und demzufolge als molekulare Verbindungen angesehen werden müssen. Verfasser hat nun versucht, den Wasserstoff, der mit dem CN-Radical aus letzteren, *Cyanale* genannten, Verbindungen austritt, zu ersetzen, um dadurch zu Substanzen von dem stabileren Typus,

$$CH_3CH<^{OR}_{CN},$$

zu gelangen. *Cyanalacetat*,

$$CH_3.CH<^{OCH_3CO}_{CN},$$

entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Cyanal. Siedepunkt unter 760 mm Druck 169°. Spec. Gew. bei 0° = 1,052, bei 14° = 1,032. In 25 Thln. Wasser, aufserdem in Alkohol, Aether u. s. w. löslich. Silbernitrat fällt nichts. Dieser Körper hat trotz seiner Constitution weder die Eigenschaften eines Nitriles noch eines secundären Alkohols. Er wird durch Wasser viel langsamer als ein primärer Essigester zerlegt. In alkalischer Lösung wird das Cyanal rascher verseift, wobei allerdings die Reaction noch weiter

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 231—237. — [2]) JB. f. 1894, S. 798.

geht unter Zerfall in Aldehyd und Blausäure. Diese Eigenschaft, die sowohl quantitativ wie qualitativ festgestellt werden kann, charakterisirt die Cyanalester. Salzsäure giebt mit dem Cyanalacetat einen krystallinischen Niederschlag. *Cyanalpropionat*,

$$CH_3.CH{<}^{OOC_2H_5}_{CN},$$

entsteht leicht aus Cyanal und Propionylchlorid. Siedep. 181 bis 182° unter 760 mm Druck. Spec. Gew. bei 0° = 1,022, bei 18° = 1,004. Der Geschmack ist süfslich. Löslich in 30 Thln. Wasser. In seinen Eigenschaften ist es dem Acetat sehr ähnlich und wird durch Wasser in der Wärme in Propionsäure, Aldehyd und Blausäure zerlegt. Aus ammoniakalischer Silbernitratlösung wird metallisches Silber abgeschieden. *Propylcyanalacetat*,

$$CH_3.CH_2.CH{<}^{OOC_2H_3}_{CN},$$

das nach Gautier und Simpson aus Propionaldehyd und Blausäure erhältliche Cyanal, läfst sich leicht acetyliren mittelst Acetylchlorid. Die Reaction ist sehr heftig, weshalb zweckmäfsig gekühlt wird. Siedep. 183°. Spec. Gew. bei 0° = 1,019; bei 12,5° = 1,006. Sehr wenig löslich in Wasser. Durch Alkalien in seine Componenten spaltbar. *Kb.*

F. Anderlini. Ueber den Diäthylacetylenglycoldipropionsäureäther und Beobachtungen über seine höheren Homologen[1]. — Nach der Methode von Brühl[2]), welche zur Darstellung des Diisovaleryls diente, wurde aus Propionylchlorid in ätherischer Lösung mittelst Natrium der oben genannte Aether,

$$\begin{array}{l} C_2H_5.C.OOC.C_2H_5 \\ \quad\quad\;\; \| \\ C_2H_5.C.OOC.C_2H_5, \end{array}$$

bereitet. Das durch mehrmalige Destillation im Vacuum gereinigte Product siedet bei 108 bis 109° unter 10 mm Druck und ist eine ölige, hellgelbe, beim Stehen am Licht farblos werdende Flüssigkeit, die in fast allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, löslich ist. Das specifische Gewicht ist nahe = 1 und gröfser als das der höheren Homologen, deren specifisches Gewicht anscheinend im umgekehrten Verhältnifs zum Molekulargewicht steht. Durch Verseifung dieses Esters nach der Methode von Klinger und Schmitz[3]) mit alkoholischem Kali entstand das vom Verfasser *Propioin* genannte niedere Homologe des Butiroins und Valeroins. Nach den Refractionsindices, welche ziemlich mit

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 46—57. — [2]) Ber. 12, 318; JB. f. 1879, S. 638. — [3]) Ber. 24, 1271; JB. f. 1891, S. 1638.

der Formel, $C_2H_5CO.CHOH.C_2H_5$, übereinstimmen, ist es ein 3-Hydroxy-4-ketohexan (3, 4-Hexanolon). Das Propioin ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch, welche in Wasser und Benzol von 0° wenig löslich, mit Alkohol, Aether und Essigsäure dagegen in jedem Verhältnifs mischbar ist. Siedep. 165 bis 171°. Das specifische Gewicht ist höher als das seiner Homologen. Bei den Versuchen entstehen neben Propioin und Propionsäure noch beträchtliche Mengen anderer, nicht näher untersuchter Verbindungen. Verfasser empfiehlt zur Darstellung der homologen Ester des Dipropionates metallisches Natrium in dünnen Scheiben an Stelle von Natriumamalgam zu verwenden. Die Ausbeuten sind immer klein und erreichen beim Diisovalerianat 10 bis 12 Proc., beim Dipropionat 6 bis 7 Proc. Die Reaction nimmt vom Isovalerylchlorid zum Butyryl- und Propionylchlorid hin ab, so dafs beim Acetylchlorid Natrium nicht mehr reagirt. Am Schlusse sind verschiedene Tabellen angegeben, worin die Werthe für die Molekulargröfsen der Ester und Ketoalkohole, nach der Gefriermethode in Benzol und Essigsäure bestimmt, angegeben sind.

Siedepunkt		Specifisches Gewicht	
Druck in mm	Temperatur	Temperatur	Specifisches Gewicht
Dipropionat des Diäthylacetylenglycols, $C_{12}H_{20}O_4$.			
6	105—106	5,6	1,00837
8	109—110	26,3	0,99236
		28,1	0,99032
Dibutyrat des Dipropylacetylenglycols, $C_{16}H_{28}O_4$.			
34	153—155	20	0,94324
Diisovalerat des Diisobutylacetylenglycols, $C_{20}H_{36}O_4$.			
4,5—5	140—141	20,7	0,91320
8	146—147	6,2	0,93065
9—10	150—153	24,5	0,91878
Propioin, $C_6H_{12}O_2$.			
227	132—135	16,6	0,94288
Butyroin, $C_8H_{16}O_2$.			
154—155	150—154	16,7	0,91162
Isovaleroin, $C_{10}H_{20}O_2$.			
97	153—155	17,4	0,90256

Kb.

Delépine. Darstellung des Methylnitrates[1]. — Zur gefahrlosen und raschen Darstellung des *Salpetersäuremethylesters* empfiehlt Verfasser das folgende Verfahren: Man mischt 100 ccm Schwefelsäure mit 150 ccm 36 grädiger Salpetersäure und kühlt die Mischung auf 12° ab. Andererseits mischt man unter Kühlung allmählich 50 ccm Schwefelsäure zu 150 ccm reinem, 98- bis 99 proc. Methylalkohol. Die Temperatur der Flüssigkeit soll 12 bis 14° betragen. Die letztere Mischung giebt man nun zur ersteren (Schwefel-Salpetersäure) unter Kühlung hinzu und beachtet dabei, dafs die Temperatur nicht über 15° steigt. Jetzt giebt man 100 ccm Schwefelsäure auf einmal unter lebhaftem Umrühren zu. Die hierdurch hervorgerufene Temperatursteigerung auf 20° veranlafst die Abscheidung des Aethers. Man trennt denselben rasch im Scheidetrichter, wäscht ihn mit wenig Wasser, darauf mit verdünntem Alkali, trocknet und destillirt. Siedep. 66°. Ausbeute aus 150 ccm Alkohol 86 ccm Aether. *Kb.*

L. Spiegel. Ueber Isopropylschwefelsäure[2]. — Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Cardol entsteht eine Säure, deren Baryumsalz sich in Wasser leicht löst und aus wässeriger, concentrirter Lösung in farblosen, klaren Krystallen auskrystallisirt. Das Salz zersetzt sich indessen beim Trocknen unter Bildung von Baryumsulfat und einer flüchtigen, eigenthümlich riechenden Substanz. Nach der Analyse setzt sich die Verbindung aus $C_3H_7SO_4H$ zusammen. Das Baryumsalz ist nicht identisch mit dem Baryumsalz der n-Propylschwefelsäure und kann daher nur als das Baryumsalz der Isopropylschwefelsäure angesehen werden. Aus Isopropylalkohol und Schwefelsäure läfst sich dann auch unter Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung eine Säure darstellen, deren Baryumsalz sich dem aus Cardol erhältlichen ganz analog verhält. Das lufttrockene Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser und hat demgemäfs die Formel $(C_3H_7SO_4)_2Ba . 3H_2O$. *Kb.*

Felix Lengfeld. Ueber die Ester der Säure $H_2S_2O_2$ [Thionschwefligesäure?][3]. — Einfach-Chlorschwefel in trockener Ligroin-Lösung reagirt mit Natriumalkoholat unter Bildung der Ester der Säure $H_2S_2O_2$ im Sinne folgender Gleichung: $S_2Cl_2 + 2NaOR = S_2(OR)_2 + 2NaCl$. Welcher der beiden Formeln, $S:S(OR)_2$ oder $ROS.SOR$, die Constitution dieser Körper entspricht, läfst der Verfasser vorerst noch unentschieden. Der

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 1044—1045. — [2]) Chemikerzeit. 19, 1423. — [3]) Ber. 28, 449—451.

Methylester, $S_2(OCH_3)_2$, entsteht, wenn man 20 g Einfach-Chlorschwefel in 250 ccm Ligroin vom Siedep. 40 bis 60° löst, stark abkühlt und mit 16 g trockenem Natriummethylat versetzt. Nach dem Verschwinden der gelben Farbe filtrirt man und destillirt das Ligroin ab. Das als Rückstand verbleibende gelbe Oel wird hierauf mit Schwefelsäure und Vaselin im Vacuum zusammengestellt und schliefslich im Vacuum destillirt. Bei 41 bis 42° unter 23 mm Druck geht ein blafsgelbes Oel, das einen durchdringenden, unangenehmen Geruch besitzt und eine heftige Wirkung auf die Schleimhäute ausübt, über. In reinem Zustande und vor Feuchtigkeit geschützt, läfst es sich beliebig lange aufbewahren. In derselben Weise wird mittelst Natriumalkoholates der *Aethylester*, $S_2(OC_2H_5)_2$, erhalten. Derselbe stellt ein farbloses Oel mit stechendem Geruch dar. Siedep. 71 bis 72° unter 28 mm Druck. Die Untersuchung über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf anorganische Chloride, insbesondere die des Schwefels und Phosphors, sowie die Untersuchung über die Einwirkung von Schwefeldichlorid auf Amine und Amide, um schliefslich zu Hydrothiaminen, (NH_2SH), zu gelangen, wird fortgesetzt. *Kb.*

J. Cavalier. Ueber die Allylphosphorsäureester. Allylphosphorsäure[1]). — Krystallisirte Phosphorsäure löst sich in Allylalkohol unter Wärmeentwickelung auf und nach einigen Stunden ist eine kleine Menge von Monoallylester oder Allylphosphorsäure, $PO_4(C_3H_5).H_2$, gebildet. Die Ausbeute ist sehr gering. Phosphorpentoxyd reagirt sehr heftig und verursacht eine fast völlige Verkohlung der Substanz. Durch Verdünnen des Alkohols mit Aether, sowie durch allmähliches Eintragen des Pentoxydes unter Kühlung wird indessen die Reaction gemäfsigt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird das Product mit Wasser geschüttelt. Der im Wasser unlösliche, stark gefärbte, in Aether lösliche Theil enthält wahrscheinlich Triallylphosphat. Die wässerige, sauer reagirende Lösung wurde mit Baryumcarbonat gesättigt, sodann mit Baryumhydroxyd völlig neutralisirt und filtrirt. Während des Eindampfens bei geringer Wärme fällt nun ein weifser, krystallinischer Niederschlag von $PO_4C_3H_5.Ba$ aus. Derselbe löst sich bei 20° in 10 Thln., bei 90° in 50 Thln. Wasser. In Folge dessen setzt die kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen Krystalle des wasserfreien Baryumsalzes ab. Dampft man jedoch die Lösung bei 10° in trockener Luft ab, so erhält man grofse, flache, farblose Krystalle, die 5 Mol. Wasser enthalten. Dieses Salz geht beim Erwärmen

[1]) Compt. rend. **121**, 69—71; Bull. soc. chim. [3] **13**, 885—888.

seiner wässerigen Lösung auf 40° in das wasserfreie Salz über. Durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhält man die freie Allylphosphorsäure, die beim Verdampfen im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur als Syrup zurückbleibt. Die Säure verhält sich gegen Indicatoren ebenso wie die anderen Phosphorsäuren, beim Neutralisiren in Gegenwart von Methylorange wird 1 At. H, in Gegenwart von Phenolphtaleïn 2 At. H gesättigt. Die Salze der Säure sind neutral oder sauer. *Neutrale Allylphosphate.* Die Alkalisalze werden erhalten durch Neutralisiren der freien Säure mit Alkali in Gegenwart von Phenolphtaleïn und Verdampfen der Flüssigkeit im Vacuum. Die Salze sind sehr zerfliefslich. Das *Kaliumsalz* ist ein nicht krystallisirbarer Syrup, das *Natriumsalz*, eine weifse, krystallinische, wasserfreie Masse, das *Ammoniumsalz* desgleichen. Schmelzp. 75°. Die anderen Salze sind meist schwerer löslich als das Baryumsalz, weshalb sie auch leicht aus letzterem durch Zusatz einer Metallsalzlösung erhalten werden können. Auf diese Weise wurden noch das Ca-, Sr-, Zn-, Mn-, Pb-, Cu- und Ag-Salz hergestellt. Alle diese Neutralsalze sind in Wasser wenig, in Säuren leicht löslich. *Saure Salze.* Dieselben entstehen durch Neutralisiren der freien Säure in Gegenwart von Methylorange und krystallisiren nach dem Verdampfen der Flüssigkeit im Vacuum. Es wurde das Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Baryumsalz dargestellt. Die ersteren Salze sind wasserfrei und mehr oder weniger leicht zerfliefslich. Das Baryumsalz dagegen fällt beim Abkühlen seiner concentrirten Lösung in kleinen, weifsen, glitzernden Kryställchen aus, die 1 Mol. Wasser enthalten. Die Einwirkung von Brom auf die Allylphosphorsäure soll einer näheren Untersuchung unterzogen werden. *Kb.*

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

A. Deninger. Ueber Versuche zur Darstellung von Kohlenmonosulfid [1]. — Aus Schwefelnatrium und Chloroform wurde im luftleeren Rohre bei 180° neben Schwefelwasserstoff und etwas Salzsäure ein Gas erhalten, das von wässeriger Natronlauge nur langsam aufgenommen wurde und unter Bildung von Schwefeldioxyd verbrannte. — Wirkten Schwefelsilber und Jodoform unter den gleichen Bedingungen auf einander ein, so entstand nach der Gleichung: $3 Ag_2S + 2 HCJ_3 = H_2S + 6 AgJ + 2 CS$ wieder ein schwefelhaltiges Gas, das wahrscheinlich *Kohlenmonosulfid* war.

[1] J. pr. Chem. [2] 51, 346–349.

Aus feingeschnittenem Natrium (15 g), trockenem Anilin (125 g) und 150 ccm Schwefelkohlenstoff entwickelt sich ein Gas, das beim Umschütteln vom Anilin aufgenommen wird. Führt man das Gas mittelst Kohlensäure durch wässerige Natronlauge, Röhren mit Gummi und durch Triäthylphosphin, so erhält man ein mit blauer Flamme, unter Bildung von Schwefeldioxyd und Wasser, leicht verbrennendes Gas. Verdichtet man das Gas, nachdem es durch Natronlauge und Röhren mit Gummi gegangen ist, in einer Kältemischung, so entsteht eine wasserhelle Flüssigkeit, deren Untersuchung in Folge der Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff erschwert ist; leitet man das Gas mit Hülfe von Wasserstoff in alkoholische Kalilauge und erhitzt in Glasröhren nach Verdunsten des Alkohols mit Bromäthyl, so stört der gleichzeitig entstehende *Xanthogensäure-Aethylester* die Analyse. Gleichzeitig scheint der sehr niedrig siedende *Thioameisensäureäthylester*, $HCSOC_2H_5$, zu entstehen. Auch die Versuche, durch Zersetzung des Thioformanilids durch Benzoylchlorid das Kohlenmonosulfid zu erhalten, waren wenig befriedigend. Die Umsetzung sollte nach der Gleichung: $C_6H_5NH.CSH + C_6H_5COCl = C_6H_5NH.CO.C_6H_5 + CS + HCl$ verlaufen. Das Kohlenmonosulfid scheint eine niedrig siedende angenehm nach Kohlendisulfid riechende und leicht brennbare Flüssigkeit zu sein, die von Alkohol und Anilin äufserst heftig verschluckt wird. *Frw.*

Peter Klason. Verfahren zur Darstellung von Trichlormethylschwefelchlorid unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefelchlorid. D. R.-P. Nr. 83124 [1]). — Bei der Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetzten Schwefelkohlenstoff tritt bekanntlich von Zwischenproducten in gröfserer Menge das *Trichlormethylschwefelchlorid (Perchlormethylmercaptan)* neben Schwefelchlorür auf ($2CS_2 + 5Cl_2 = 2CCl_4S + S_2Cl_2$), von denen das erstere wegen der nahezu gleichen Siedepunkte beider bisher nur durch Zerstörung des letzteren (durch Wasserzusatz) isolirt werden konnte. Gemäfs vorliegender Erfindung geht bei fernerem Einleiten von 1 Mol. Chlor in das jodhaltige Reactionsgemisch von Trichlormethylschwefelchlorid und Schwefelchlorür (bei guter Kühlung) zunächst letzteres in das erheblich flüchtigere Schwefelchlorid über, ehe die Bildung des Tetrachlorkohlenstoffs eintritt, so dafs durch fractionirte Destillation bei vermindertem Druck eine rationelle Gewinnung des Trichlormethylschwefelchlorids durch gleichzeitige Gewinnung von

---

[1]) Patentbl. **16**, 741.

Chlorschwefel ermöglicht ist. Hiernach kommen 3 Mol. Chlor auf 1 Mol. mit Jod versetzten Schwefelkohlenstoff zur Anwendung, $CS_2 + 3\,Cl_2 = CCl_4S + SCl_2$. *Op.*

Peter Klason. Beiträge zur Kenntnifs der Platinäthylsulfidverbindungen [1]. — Blomstrand [2] hat vor Jahren gezeigt, dafs die Verbindung zwischen Platinchlorür (1 Mol.) und Aethylsulfid (2 Mol.) in zwei isomeren Formen vorkommt, von denen die α-Verbindung, welche durch Einwirkung von Aethylsulfid auf Kaliumplatinchlorürlösung zuerst entsteht, in ihrem Bau mit Peyrone's Base übereinstimmen, bei 81° schmelzen und unter geeigneten Bedingungen in die von Reiset als zweites Chlorid beschriebene β-Form vom Schmelzp. 106° übergehen soll. Verfasser konnte zunächst trotz vielfach abgeänderter Versuchsbedingungen die α-Form nicht mit einem scharfen Schmelzpunkt erhalten. Als dann schliefslich die Reactionsmasse wiederholt mit Alkohol ausgezogen wurde, blieb die auf krystallographischem Wege bestimmte α-Verbindung mit dem Schmelzpunkt der β-Form zurück. Die beiden isomeren Verbindungen haben demnach den gleichen Schmelzpunkt und Blomstrand's α-Chlorid mufs sehr mit β-Chlorid verunreinigt gewesen sein. Die Trennung der beiden Verbindungen geschah zweckmäfsig durch ein Gemisch von etwa gleichen Raumtheilen reinem Aldehyd und Alkohol bei gelinder Wärme, wobei die α-Verbindung in nahezu reiner Form zurückblieb, während ein Gemisch von α- und β-Verbindung in Lösung ging. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur kann man die β-Verbindung durch Schütteln mit Silbersulfatlösung in wasserlösliches Sulfat überführen, wobei die α-Form nur spurenweise angegriffen wird. Oder man behandelt das Gemisch mit der berechneten Menge Aethylsulfid und dann mit Wasser von etwa 80°. Beim Umschütteln geht das Ganze in Lösung, aus der bei gewöhnlicher Temperatur die β-Form nahezu rein auskrystallisirt. Bei etwa 60° sind beide Verbindungen leicht löslich in Aldehyd-Alkohol und in ganz trockener Form beständig, bis der Schmelzpunkt von 108° erreicht ist; in Lösung gehen sie jedoch schon wenig über 60° in einander über. Alkoholische Silbernitratlösung fällt aus der alkoholischen Lösung der β-Form das Chlor sofort aus, während die Lösung der α-Verbindung zunächst ganz klar bleibt und erst allmählich Chlorsilber ausscheidet. Die beiden Formen der Chloride geben beim Behandeln mit Brom- bezw. Jodkaliumlösung ein Bromid bezw. Jodid nur in

[1] Ber. 28, 1493—1500. — [2] JB. f. 1888, S. 2202 f.

je einer Modification, welche entgegen den Angaben von Blomstrand der α-Reihe angehört. Dies geht aus dem Verhalten gegen Silbernitrat und aus dem von Weibull nachgewiesenen Isomorphismus mit dem α-Chlorid hervor. Arrhenius hat die Leitfähigkeit der Chloride und Bromide in alkoholischer Lösung bestimmt und in allen Fällen ein starkes Ansteigen der Leitfähigkeit mit der Zeit beobachtet, was auf eine sehr langsame Umlagerung nach der Auflösung deutet. Das α-Chlorid und die Bromide sind wahrscheinlich bei der Auflösung vollkommene Nichtleiter, während das β-Chlorid sich gleich nach der Auflösung als Leiter erweist. Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf das in Chloroform gelöste α-Chlorid, welches der Theorie nach *Aethylsulfidplatochloräthylsulfinchlorür*, $(C_2H_5)_2SPtCl(C_2H_5)_2SCl$, darstellt, entsteht allmählich ein schneeweifses Salz von der Formel $Pt(NH_3)_3(C_2H_5)_2SCl_2 + H_2O$. Dieses liefert beim trockenen Erhitzen auf 108° *Ammoniakplatinchlorür* und das von Cleve dargestellte *Platintriammoniakchlorür*. Aus dem β-Chlorid, welches wahrscheinlich *Aethylsulfidplatinchlorür*, $(C_4H_{10}S)_2PtCl_2$, ist, entsteht bei der gleichen Behandlung mit Ammoniak, jedoch viel schneller, ein isomeres Salz von der Zusammensetzung $PtC_4H_{10}S . 3NH_3 . Cl_2 + H_2O$. Wird dieses auf 100° im Vacuum erhitzt, so entsteht ebenfalls *Ammoniakplatinchlorür* und ein Platintriammoniakchlorür, welches mit dem Cleve'schen Salz isomer ist. Versetzt man α- oder β-Chlorür in alkoholischer Lösung mit *Aethylsulfhydrat*, so entsteht allmählich ein gelblicher Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur beim Erhitzen auf 108° *Aethylsulfid* verliert und in Platinmercaptid übergeht. Bei der Einwirkung von *Phenylsulfhydrat* entsteht unter den gleichen Bedingungen *Aethylsulfidplatothiophenyl*, $C_4H_{10}SPt(SC_6H_5)_2$, welches in trockener Form allmählich und bei 108° das *Aethylsulfid* vollständig verliert und in *Platosothiophenyl* übergeht. Wirkt Aethylsulfhydrat auf die in *Chloroform* gelösten Chlorüre, so wird nur ein Chloratom ersetzt und es entsteht unter Verlust von Aethylsulfid das bei 124° schmelzende *Aethylsulfidplatothioäthylchlorür*, $(C_2H_5)_2SPtSC_2H_5Cl$, welches in alkoholischer Lösung mit Brom- bezw. Jodkalium das entsprechende Bromid bezw. Jodid bildet. Durch Brom in Chloroformlösung entsteht *Aethylsulfidbromoplatothioäthylchlorid*, $C_4H_{10}SBr_2PtSC_2H_5Cl$, als rothes Krystallpulver. Die krystallographische Untersuchung von A. Hambug hat gezeigt, dafs das gleiche Aethylsulfidplatothioäthylchlorür erhalten wird, wenn man von der α- oder β-Form ausgeht. Die Verbindung, welche aus den beiden Formen der

Chloride durch längeres Digeriren mit der berechneten Menge von Kaliumplatinchlorür in wässeriger Lösung bei höchstens 30° entsteht und welche Blomstrand als Doppelsalz zwischen der β-Form und Platinchlorür aufgefafst hatte, dürfte als *Aethylsulfidplatochlorür*, $C_4H_{10}SPtCl_2$, anzusehen sein, da sie, in trockenem Zustande mit Aethylsulfhydrat in Chloroformlösung behandelt, Aethylsulfidplatothioäthylchlorür liefert. Aus der Lösung des letzteren in Chloroform scheidet sich beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas *Ammoniakplatothioäthylaminchlorür*,

$$NH_3Pt<^{NH_3Cl}_{SC_2H_5},$$

in unreiner Form ab. Das reine Salz krystallisirt in sternförmig angeordneten Nadeln, ist in Wasser äufserst leicht löslich und wird bei längerem Stehen zu in Wasser unlöslichen Verbindungen zerlegt. Durch Kaliumplatinchlorür entsteht eine dem Magnus-schen Salze entsprechende, in gelblichen Krystallkörnern sich abscheidende Verbindung, das *Ammoniakplatothioäthylaminplatinchlorür*, $(NH_3PtSC_2H_5a)_2PtCl_4$. Das Ammoniakplatothioäthylaminchlorür kann auch aus Peyrone's Chlorid durch Substitution eines Chloratoms gegen Thioäthyl erhalten werden. Es ist somit deutlich, dafs dem Chlorid von Peyrone entweder die Formel $NH_3PtClNH_3Cl$ zukommt, oder dafs bei dieser Reaction eine Umlagerung stattfindet. *Frw.*

P. Candiani. Ueber Aethenyltrisulfid[1]. — Ueber diese Arbeit ist bereits früher[2] nach einer anderen Quelle[3] referirt worden. *Frw.*

E. Billows. Krystallographische Untersuchung des Methyläthylthetinchloroplatinats[4]. — Das Salz hat die Formel $(C_5H_{11}O_2SCl)_2PtCl_4$ und stellt orangerothe, durchsichtige, rhombische Krystalle mit negativer Doppelbrechung dar. *Frw.*

Gesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Berthelot. Ueber die Thermochemie der organischen Säuren[5]. — Verfasser untersuchte die bei der Bildung der *organischen Säuren* auftretenden thermischen Phänomene, je nachdem die Bildung derselben durch Ersatz eines Wasserstoffmoleküls durch

[1]) Gazz. chim. ital. 25, I, 81—88. — [2]) JB. f. 1894, S. 813. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 339—344. — [4]) Rivista di Min. e Crist. 12, 80; Zeitschr. Kryst. 25, 394; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 295. — [5]) Ann. chim. phys. [7] 6, 145—232.

die Formylgruppe, CH_2O_2, oder eines Wasserstoffatoms durch die Carbonylgruppe, oder durch Ersatz von Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffen durch Sauerstoff, oder durch Anlagerung von Sauerstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe, oder durch Anlagerung von Kohlendioxyd an die Kohlenwasserstoffe, oder aus den Alkoholen bezw. Aldehyden durch Oxydation, oder auch aus anderen Säuren durch Aufnahme oder Abgabe von Sauerstoff, Wasserstoff, der Elemente des Wassers, oder von Kohlendioxyd erfolgt zu denken ist. Hieran anschliefsend studirte Verfasser noch die zwischen den homologen, isologen und isomeren Säuren existirenden allgemeinen, thermischen Beziehungen, sowie diejenigen, welche sich bei der Bildung der Anhydride, der Chlor-, Brom-, Nitrosubstitutionsproducte u. s. w. ergeben. Bezüglich der Einzelheiten der Untersuchung mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. *Wt.*

P. Walden. Ueber optisch active Halogenverbindungen [1]. — Der Verfasser hat es unternommen, durch Wiederholung und Variirung einer Anzahl von Reactionen, bei denen nach den bisherigen Angaben aus optisch activen Verbindungen durch Einführung von Chlor oder Brom an Stelle von Hydroxyl optisch inactive Verbindungen entstehen, zu prüfen, ob die Inactivirung eine Folge der specifischen Eigenschaften dieser Halogene sei, oder ob diese scheinbaren Ausnahmen von der van't Hoff'schen Lehre nur eine Folge der Versuchsbedingungen seien. Die Untersuchung entschied für die letztere Alternative, indem es in allen Fällen gelang, durch Anwendung von Phosphorpentachlorid resp. -bromid aus activen Hydroxysäuren active Haloidsäuren darzustellen. Es darf daher der Satz ausgesprochen werden, dafs es ganz allgemein möglich ist, in activen Stoffen Halogen- statt anderer Gruppen mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom zu verbinden, ohne damit eine Vernichtung der Activität herbeizuführen, und dafs daher zur Erzeugung des Drehungsvermögens nur die Verschiedenheit der vier an Kohlenstoff gebundenen Gruppen wesentliche Bedingung ist, während die Natur dieser Gruppen nur die Gröfse und Richtung der Drehung bestimmt. Im Einzelnen ist Folgendes anzuführen: Die Bildung der *d-Chlorbernsteinsäure* aus l-Aepfelsäure ist schon in der vorläufigen Mittheilung [2] dargelegt; ihre specifische Drehung ist in wässeriger Lösung bei 21° für:

$c = 16$	$c = 6{,}4$	$c = 3{,}2$
$[\alpha]_D = +20{,}6°$	$[\alpha]_D = +20{,}8°$	$[\alpha]_D = +21{,}3°$.

[1]) Ber. **28**, 1287—1297. — [2]) JB. f. 1893, S. 759.

d-Chlorbernsteinsäurechlorid, COCl–CHCl–CH_2–COCl, hat den Siedep. 91 bis 93° (11 mm) und $[\alpha]_D = + 29{,}53°$. *d-Chlorbernsteinsäureanhydrid*, aus einer Mischung gleicher Theile Chlorbernsteinsäure und Phosphorpentoxyd [1]) bei 138° (20 mm) überdestillirend, hat den Schmelzp. 80° und $[\alpha]_D = + 30{,}85°$. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aepfelsäureester erhielt Henry [2]) nur Fumarsäureester; in Chloroform gelöster Aepfelsäuredimethylester gab dagegen *d-Chlorbernsteinsäuredimethylester*, $C_6H_9ClO_4$, vom Siedep. 107° (15 mm) und $[\alpha]_D = + 41{,}40°$. *d-Chlorbernsteinsäurediäthylester*, aus der freien Säure gewonnen, ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 131° (18 mm); $[\alpha]_D = + 27{,}50°$. Phosphorpentabromid wirkt auf Aepfelsäure sehr träge ein, die Reaction bedarf andauernder gesteigerter Erwärmung und führt zu *inactiver Brombernsteinsäure*, dagegen bei der Einwirkung auf eine Chloroformlösung des Aepfelsäuredimethylesters zu activem *d-Brombernsteinsäuredimethylester* vom Siedep. 129° (23 mm) und $[\alpha]_D = + 63{,}42°$ [3]). Der ebenso dargestellte *Diäthylester* siedet bei 143° (28 bis 30 mm) und hat $[\alpha]_D = + 40{,}96°$. Beide Ester zersetzen sich bei wiederholtem Fractioniren auch im Vacuum. Aus Weinsäureester erhielt Henry mit Phosphorchlorid nur Chlorfumarsäureester; auch hier führt die Anwendung einer chloroformischen Lösung zu dem erstrebten Ziele, dem *l-Chloräpfelsäurediäthylester*, $COOC_2H_5$.CHCl–CH(OH)–$COOC_2H_5$, einer farblosen Flüssigkeit, die bei 162 bis 165° (15 mm) übergeht, das spec. Gew. d_4^{20} vac. = 1,2543 und die Drehung $[\alpha]_D = - 8{,}05°$ hat. Der analog dargestellte *l-Bromäpfelsäurediäthylester*, $C_8H_{13}BrO_5$, der bei 165 bis 168° (12 bis 15 mm) siedet, die Dichte d_4^{20} vac. = 1,4330 und $[\alpha]_D = - 2{,}44°$ hat. Das aus fleischmilchsaurem Kalk und Phosphorchlorid erhaltene Chlorid lieferte beim Eingiefsen in Methylalkohol den bei 132 bis 134° (760 mm) siedenden *d-Chlorpropionsäuremethylester*, CH_3–CHCl–$COOCH_3$, vom spec. Gew. d_4^{20} vac. = 1,1520 und der spec. Drehung $[\alpha]_D = + 19{,}01°$. Der ebenso erhaltene *d-Chlorpropionsäureäthylester* siedete bei 146 bis 149° (760 mm) und hatte d_4^{20} vac. = 1,0888 und $[\alpha]_D = + 12{,}86°$. Die in derselben Weise aus gewöhnlicher Milchsäure bereiteten Ester besafsen genau dieselben Eigenschaften mit Ausnahme der Activität. Der auf analoge Art bereitete *Brompropionsäureester*

---

[1]) Dieses Verfahren der Anhydriddarstellung führte bei einer ganzen Reihe von Säuren zu besseren Resultaten, als die anderen Methoden; vgl. auch Bischoff u. Walden, JB. f. 1894, S. 822. — [2]) JB. f. 1870, S. 429. — [3]) Ber. 28, 2771, Note 1.

war optisch inactiv, es war also Racemie eingetreten, dagegen wird der active *d-Brompropionsäureester* erhalten, wenn man l-Milchsäureäthylester mit Phosphorbromid behandelt; doch ist auch hier vielleicht partielle Racemisirung eingetreten, denn die Drehung $[\alpha]_D = +7,18^0$ ist verhältnifsmäfsig klein. Seine übrigen Eigenschaften (Siedep. 158 bis 165° bei 775 mm, Brechungsexponent $n_D = 1,4475$) stimmen mit denen des inactiven Esters überein. Aus l-Mandelsäure (aus Amygdalin) wird durch Phosphorchlorid *d-Phenylchloressigsäurechlorid* gewonnen als stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedep. 120° (23 mm) und $[\alpha]_D = +158^0$ in Schwefelkohlenstofflösung, und durch Zersetzung derselben mit Wasser *d-Phenylchloressigsäure*, $C_6H_5CHCl.COOH$, vom Schmelzp. 56 bis 58°[1]) und $[\alpha]_D = +132,13^0$ in Benzollösung ($c = 3,33$). l-Mandelsäureäthylester, in Chloroformlösung mit Phosphorchlorid behandelt, liefert *d-Phenylchloressigsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}.ClO_2$, vom Siedep. 162° (45 mm), d_4^{20} vac. = 1,1594 und $[\alpha]_D = +25,19^0$; der analog erhaltene *d-Phenylchloressigsäure-n-propylester*, $C_{11}H_{13}.ClO_2$, siedet bei 180° (60 mm), d_4^{20} vac. = 1,1278 und $[\alpha]_D = +23,94^0$. In derselben Weise wurden unter Anwendung von Phosphorpentabromid gewonnen: *d-Phenylbromessigsäurebromid* vom Siedep. 145 bis 147° (24 mm), $d_4^{20} = 1,853$, $[\alpha]_D = +44,53^0$; *d-Phenylbromessigsäure*, $C_8H_7BrO_2$, vom Schmelzp. 76 bis 78°[2]) und $[\alpha]_D = +45,4^0$ in Benzollösung ($c = 8,0$); *d-Phenylbromessigsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}BrO_2$, als Flüssigkeit von sehr grofser Lichtzerstreuung und heftiger Wirkung auf die Schleimhäute, vom Siedep. 164° (20 mm), d_4^{20} vac. = 1,3893 und $[\alpha]_D = +16,56^0$; endlich *d-Phenylbromessigsäureisobutylester*, $C_{12}H_{15}BrO_2$, vom Siedep. 167 bis 168° (19 mm), d_4^{20} vac. = 1,2892 und $[\alpha]_D = +9,77^0$. Sämmtliche Derivate aus Mandelsäure sind somit activ und die gegentheiligen Resultate Easterfield's[3]) nur aus den Versuchsbedingungen zu erklären. *S.*

J. A. Le Bel. Zusatz zu P. Walden's[4]) Veröffentlichung über active Halogenverbindungen[5]). — Reclamation des Verfassers, betreffend von ihm bereits früher dargestellte active Halogenderivate. *S.*

P. Walden. Weiteres über optisch active Halogenverbindungen[6]). — Nach einer Beantwortung der Reclamation von Le Bel[7]) wird mitgetheilt, dafs auch aus der activen *Isopropyl-*

[1]) Die inactive Säure schmilzt bei 78°. — [2]) Die inactive Säure schmilzt bei 83 bis 84°. — [3]) JB. f. 1891, S. 110. — [4]) Siehe den vorigen Artikel. — [5]) Ber. 28, 1923—1924. — [6]) Ber. 28, 2766—2773. — [7]) Vgl. den vorigen Artikel.

phenylglycolsäure, aus welcher Fileti[1]) selbst bei 20 bis 45° eine vollständig inactive Isopropylphenylchloressigsäure erhalten hatte, eine active Chlorverbindung gewonnen werden kann. Die d-Isopropylphenylglycolsäure gab allerdings bei der Behandlung mit Phosphorchlorid und Zersetzung des bei 165° abdestillirten Chlorids mit kaltem Wasser inactive Isopropylphenylchloressigsäure vom Schmelzp. 82°, identisch mit Fileti's Säure; dagegen konnte aus der l-Säure bei Einhaltung niederer Reactionstemperatur und kürzerer Erhitzung eine *rechtsdrehende Isopropylphenylchloressigsäure* gewonnen werden vom Schmelzp. 75 bis 76° und $[\alpha]_D = +23,3°$ in Benzollösung ($c = 3,0$). Damit ist die letzte bisher beschriebene Ausnahme beseitigt. Sehr eigenthümlich liegen die Verhältnisse beim *Asparagin*. Das gewöhnliche Asparagin sowie Asparaginsäure liefert, wie durch besondere Versuche bestätigt wurde, in salpetersaurer Lösung mit Stickoxyd behandelt gewöhnliche l-Aepfelsäure und diese ist, wie früher beschrieben, in *rechtsdrehende* Halogenbernsteinsäuren überführbar[2]). Dagegen wurde aus Asparagin, das entweder in Bromwasserstoffsäure und Brom oder in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Bromkalium und Brom gelöst war [z. B. 45 g Asparagin, 40 g Bromkalium, 60 g verdünnte Schwefelsäure (1:4) und 40 g Brom], bei zweistündigem Durchleiten von Stickoxyd ohne äufsere Kühlung *linksdrehendes Brombernsteinsäuremonoamid*, $COOH-CHBr-CH_2-CONH_2$, und bei weiterer Einwirkung von Stickoxyd auf eine mit Brom versetzte Lösung desselben in Säuren oder Alkalien *linksdrehende Brombernsteinsäure* erhalten. Das genannte Amid scheidet sich während der Reaction in Krystallen aus, die sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in absolutem Alkohol, Essigester und heifsem Wasser lösen und aus letzterem schön krystallisiren. Es schmilzt bei 146° zu einer trüben Masse. In Wasser gelöst giebt es mit Silbernitrat nur beim Kochen Bromsilber. Seine specifische Drehung ist:

in absolutem Alkohol gelöst . . .	$c = 6,66$,	$[\alpha]_D = -67,12°$,
„ 20 proc. Schwefelsäure	$c = 3,0$,	$[\alpha]_D = -44,3°$,
„ Essigester	$c = 6,66$,	$[\alpha]_D = -67,57°$.

Die *l-Brombernsteinsäure* trennt man von gleichzeitig gebildeter inactiver Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin sie schwerer löslich ist. Sie schmilzt bei 173° unter Zersetzung, ist

---

[1]) JB. f. 1892, S. 1883. — [2]) *d-Chlorbernsteinsäure* hat in Essigesterlösung die spec. Drehung $[\alpha]_D = +51,75°$.

leicht löslich in Wasser, Essigester, Aether, jedoch schwerer als die inactive Säure. Ihre specifische Drehung ist:

in Essigesterlösung . . . $c = 6{,}06$ bis $5{,}33$, $[\alpha]_D = -72{,}7^0$
„ absolutem Aether . . . $c = 5{,}33$, $[\alpha]_D = -67{,}92^0$.

Sie liefert auch einen linksdrehenden *Dimethylester*, welcher bei 130° (22 mm) siedet und fast ebenso stark dreht wie der rechtsdrehende. Es wurde ferner die Angabe von Tilden und Marshall[1]), dafs durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Asparagin und Asparaginsäure *linksdrehende* Chlorbernsteinsäure entsteht, bei der Nachprüfung bestätigt: die erhaltene Säure hatte den Schmelzp. 173 bis 175° und $[\alpha]_D = -52{,}12^0$ in Essigester[2]). „Ausgehend von einem einheitlichen, optisch activen und mit nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom begabten Körper (Asparagin) sind wir daher im Stande, unter Anwendung von optisch inactiven, chemisch verschieden wirkenden Agentien bei relativ niedrigen Temperaturen zweierlei active Substitutionsproducte, d. h. die beiden optischen Antipoden, zu gewinnen.“ *S.*

W. v. Miller und H. Hofer. Synthese von Monocarbonsäuren der Fettreihe auf elektrochemischem Wege[3]). — Die Kolbe'sche Elektrolyse der Essigsäure ist von Crum Brown und Walker[4]) auf Salze von Dicarbonsäuremonoestern ausgedehnt worden und hierbei sind durch Zusammentritt zweier negativer Ionen unter Abscheidung von Kohlensäure Dicarbonsäurediester erhalten worden, z. B. Adipinsäureester durch Elektrolyse von Kaliumäthylsuccinat: $2\,C_2H_5O.CO{-}CH_2CH_2{-}COOK = C_2H_5OCO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOC_2H_5 + K_2 + 2\,CO_2$. Die Verfasser versuchten nun mit Erfolg durch Elektrolyse von Gemischen von Salzen der (einbasischen) Fettsäuren und der Monoester der Dicarbonsäuren zu Estern von Monocarbonsäuren zu gelangen, z. B. durch Elektrolyse von Kaliumacetat und Kaliumäthylsuccinat zu Buttersäureester: $C_2H_5OCO{-}CH_2{-}CH_2{-}COOK + CH_3{-}COOK = C_2H_5O.CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + K_2 + 2\,CO_2$. Es ist bei diesen Versuchen nothwendig, die Pole durch Diaphragmen zu trennen. An den positiven Pol wird das genannte Gemisch gebracht, an den negativen das fettsaure Salz oder noch zweckmäfsiger Kaliumcarbonat unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure, um das aus dem Kalium gebildete Kaliumhydroxyd stets zu neutralisiren. Es wurden auf diese Weise 40 Proc. und durch Vermehrung des

---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 494. — [2]) Vgl. Anm. 2 auf S. 1038. — [3]) Ber. 28, 2427—2439; vgl. JB. f. 1894, S. 817. — [4]) JB. f. 1890, S. 1514; f. 1893, S. 743.

Kaliumacetats sogar 69 Proc. der theoretischen Menge *Buttersäureester* erhalten [1]). Durch Combination des Kaliumäthylsuccinats mit propionsaurem, buttersaurem und isobuttersaurem Kali wurden in derselben Weise die Ester der *Valeriansäure*, *Capronsäure* und *Isobutylessigsäure* gewonnen. Die Methode eignet sich zur Darstellung der normalen Capronsäure. Andererseits wurden aus Gemischen von Kaliumäthylmalonat mit essigsaurem, propionsaurem und buttersaurem Kali bezw. Propionsäure-, Buttersäure- und Valeriansäureester erhalten. Auch anorganische Elemente und Reste lassen sich auf diesem Wege mit organischen Resten vereinigen, so entsteht, allerdings nur in kleiner Menge, durch Elektrolyse eines Gemenges von Jodkalium und propionsaurem Kalium Jodäthyl: $CH_3-CH_2-COOK + JK = CH_3-CH_2J + CO_2 + K_2$; ebenso aus propionsaurem und salpetrigsaurem Natrium Nitroäthan: $CH_3-CH_2-COONa + NO_2Na = CH_3-CH_2-NO_2 + CO_2 + Na_2$. Oxysäuren eignen sich, wie schon von mehreren Forschern [2]) gefunden wurde, schlecht zu elektrolytischen Synthesen; jedoch konnte die Bildung kleiner Mengen Alkohol aus einem Gemische von essigsaurem und glycolsaurem Kali nachgewiesen werden: $CH_3-COOK + CH_2(OH)COOK = CH_3-CH_2.OH + 2CO_2 + K_2$. Der experimentelle Theil der Arbeit, der von H. Reindel und H. Meyer durchgeführt wurde, läfst sich auszüglich nicht wohl wiedergeben, es sei nur darauf hingewiesen, dafs fast überall auch Gasanalysen der am positiven Pol entwickelten Gase (die immer nur ganz wenig Sauerstoff enthielten) ausgeführt sind. *S.*

C. Hell. Ueber die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf halogenirte Fettsäuren [3]). — Theoretische Betrachtungen (insbesondere mit Beziehung auf die α-halogenirten Fettsäuren), bezüglich deren auf das Original verwiesen werden mufs. *S.*

L. Rousset. Ueber die Nichtexistenz der gemischten Anhydride [4]). — Durch Einwirkung eines Säurechlorids auf das wasserfreie Natriumsalz einer anderen Säure entsteht nicht, wie man bisher meinte, das gemischte Anhydrid neben Chlornatrium, sondern ein *Gemenge der Anhydride beider Säuren*, welches sich durch fractionirte Destillation — auch unter Minderdruck, wobei die Siedetemperatur unterhalb der Reactionstemperatur liegt — in seine Bestandtheile zerlegen läfst. Es wird dies für das Essigbuttersäure-, Essigvaleriansäure- und Essigbenzoësäureanhydrid

[1]) Bei Anwendung dieses Verfahrens auf Kaliumäthylsuccinat allein wurden 65 Proc. Adipinsäureester erhalten gegen 35 Proc. nach Brown und Walker. — [2]) Vgl. z. B. W. v. Miller und H. Hofer, JB. f. 1894, S. 817. — [3]) Ber. 28, 2439—2445. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 13, 330—334.

nachgewiesen. Man kann hiernach übrigens ein Säureanhydrid darstellen, ohne Chlorid und Na-Salz *derselben* Säure zu besitzen. *S.*

G. Massol. Ueber die Schmelz- und Erstarrungspunkte einiger Säuren der Fettreihe[1]). — Mit Hülfe einer im Vacuum verdampfenden Mischung von fester Kohlensäure und Aether bestimmte der Verfasser die nachstehenden Constanten:

	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt
Propionsäure	— 40°	— 36,5°
Normale Valeriansäure	— 64°	— 58,5°
Isobuttersäure	— 82°	— 79°
Isovaleriansäure	— 57°	— 51°

Dafs die Erstarrungspunkte tiefer liegen, beruht auf Ueberschmelzung. Normale Valeriansäure erstarrte zum ersten Male erst bei — 95°. *S.*

P. R. de Lambilly in Nantes. Verfahren zur Darstellung von Ammoniumformiat aus Kohlenoxyd und Ammoniak. D. R.-P. Nr. 78573[2]). — Ein Gemisch von Kohlenoxydgas und Ammoniakdämpfen wird durch eine oder mehrere Röhren geleitet, die mit porösen Körpern gefüllt und auf 80 bis 150° erhitzt sind. Das in Dampfform austretende Ammoniumformiat kann unmittelbar zur Erzeugung von Cyaniden verwendet werden. *Smdt.*

F. A. Eremin. Die Reinigung der Essigsäure auf elektrolytischem Wege[3]). — Wie aus der folgenden Tabelle (Bestimmung von Kupfer- und Extractgehalt) ersichtlich, giebt die elektrolytische Reinigung das beste Product:

	Ungereinigte Essigsäure Proc.	Durch Destillation gereinigt Proc.	Elektrisch gereinigt Proc.
Kupfer	0,009 bis 0,005	0,01 bis 0,006	Spuren od. fehlt
Extract (Theer)	0,08 „ 0,06	0,06 „ 0,03	0,002 bis 0,005
Essigsäure	30 „ 31	30 „ 31	30 „ 31

Rh.

Spencer Umferville Pickering. Vergleich einiger Eigenschaften der Essigsäure und ihrer Chlor- und Bromderivate[4]). — Verfasser hat eingehende Untersuchungen über das thermische Verhalten der Essigsäure, der drei Chloressigsäuren und zum

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 758—759. — [2]) Patentbl. 16, 3. — [3]) Elektrochem. Zeitschr. 1895, S. 82; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 356. — [4]) Chem. Soc. J. 67, 664—684.

Theil auch der Bromessigsäuren angestellt und dazu Wärmecapacität, Schmelzwärme, Lösungswärme, Gefrierpunkt und Gefrierpunktserniedrigung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Curventafeln und Tabellen zusammengestellt, in welchen letzteren sich auch Angaben über die Siedepunkte, das specifische Gewicht und die magnetische Drehung der Substanzen finden. In der Arbeit wird darauf hingewiesen, dafs die feste Chloressigsäure in vier verschiedenen Formen vorkommt, die sich auch in ihrem Erstarrungspunkt unterscheiden. Die α-Form, die am beständigsten ist, krystallisirt in Prismen und erstarrt bei 61,18°, die β-Form bildet Tafeln und erstarrt bei 56,01°, die γ-Form zeigt einen Erstarrungspunkt von 50,05° und die δ-Form, die Schuppen bildet, erstarrt bei 43,75°. Die verschiedenen Modificationen können je nach den Versuchsbedingungen, d. h. der Art der Abkühlung, erhalten werden. Aus den Schlufsfolgerungen der Versuche sei erwähnt, dafs die Essigsäure selbst bezüglich des Schmelzpunktes, der Wärmecapacität, in geringerem Grade auch hinsichtlich des specifischen Gewichtes und der Lösungswärme in flüssigem Zustande eine Sonderstellung gegenüber den Chlorderivaten einnimmt. *Smdt.*

P. Rivals. Ueber die Säurechloride und die gechlorten Aldehyde [1]). — Verfasser verglich die Bildungswärmen der Chloride einiger chlorirter Säuren mit denjenigen der ihnen isomeren chlorirten Aldehyde. Er bestimmte die Bildungswärme des durch Einwirkung von Chlor auf Acetylchlorid in Gegenwart von Jod dargestellten *Monochloracetylchlorids*, ausgehend von seinen Elementen zu + 69,8 Cal., die durch Ersatz des Wasserstoffs durch Chlor nach der Gleichung: $C_2H_3OCl + Cl_2 = C_2H_2Cl_2O + HCl$ frei werdende Wärme zu + 27,1 Cal., die Zersetzungswärme des *Monochloracetylchlorids* zu + 24,25 Cal. und daraus die bei der Reaction nach der Gleichung: $C_2H_2Cl_2O + H_2O = C_2H_3ClO_2 + HCl$ frei werdende Wärme zu + 9,4 Cal. Für das durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Trichloressigsäure gewonnene *Trichloracetylchlorid* wurde ausgehend von seinen Elementen die Bildungswärme zu + 93,2 Cal., die beim Ersatz des Wasserstoffs durch Chlor nach der Gleichung: $C_2H_3OCl + 3\,Cl_2 = C_2Cl_4O + 3\,HCl$ frei werdende Wärme zu 3 × 31,5 Cal., die Zersetzungswärme des Trichloracetylchlorids durch Wasser zu + 24,8 Cal. und die bei der Reaction nach der Gleichung: $C_2Cl_4O + H_2O = C_2HCl_3O_2 + HCl$ frei werdende Wärme zu + 4,5 Cal. bestimmt. Da die Bildungswärmen für das Acetylchlorid, Mono-

[1]) Compt. rend. 120, 560—562.

und Trichloracetylchlorid ziemlich regelmäfsig steigen, läfst sich daraus die Bildungswärme für das *Dichloracetylchlorid* zu annähernd 80 Cal. berechnen. Für den successiven Ersatz von Wasserstoff durch Chlor in dem Acetaldehyd unter Bildung der Säurechloride ergeben sich folgende Zahlen: nach der Gleichung: $C_2H_4O + Cl_2 = C_2H_3OCl + HCl$ für das Acetylchlorid + 29,6 Cal.; nach der Gleichung: $C_2H_4O + 2Cl_2 = C_2H_2Cl_2O + 2HCl$ für das Monochloracetylchlorid 56,7 Cal. oder 2 × 28,35 Cal. und nach der Gleichung: $C_2H_4O + 4Cl_2 = C_2Cl_4O + 4HCl$ für das Trichloracetylchlorid 124,1 Cal. oder 4 × 31,3 Cal. Vergleicht man diese Zahlen mit denjenigen beim Ersatz von Wasserstoff durch Chlor in den Säuren, so erhält man nach der Gleichung: $C_2H_4O_2 + Cl_2 = C_2H_3ClO_2 + HCl$ hier + 28,2 Cal., und nach der Gleichung $C_2H_4O_2 + 3Cl_2 = C_2HCl_3O_2 + 3HCl$ hier + 90,9 oder 3 × 30,3 Cal. Die Zahlenverhältnisse sind also in beiden Reihen annähernd dieselben. *Wt.*

V. Valentin. Ueber $\alpha\alpha\beta$-Trihalogenbuttersäuren aus den geometrisch-isomeren α-Halogencrotonsäuren[1]. — Die beiden geometrisch-isomeren α-Chlorcrotonsäuren (von 99,2° und 66,5° Schmelzp.) verbinden sich beim Sättigen ihrer Lösung in Schwefelkohlenstoff mit Chlor mit diesem zu ein und derselben *Trichlorbuttersäure*, $CH_3-CHCl-CCl_2-COOH$ (Schmelzp. 59,5 bis 60°), welche mit der durch Oxydation von Butylchloral entstehenden Trichlorbuttersäure[2]) identisch ist und beim Erhitzen ihres Natriumsalzes schon unter 100° dasselbe, bei 78° siedende *$\alpha\alpha$-Dichlorpropylen*, $CH_3-CH=CCl_2$, liefert, welches Judson[3]) durch Kochen des Silbersalzes mit Wasser erhalten hatte. Das durch Schütteln einer ätherischen Lösung der Säure mit trockenem Bleicarbonat dargestellte *Bleisalz* schied sich beim Verdunsten des Aethers im trockenen Luftstrome als farbloses Oel ab, das an feuchter Luft allmählich krystallinisch erstarrte und dann der Formel $(C_4H_4Cl_3O_2)_2Pb + 2H_2O$ entsprach. Bei Anwendung von wasserhaltigem Aether resultirte sofort dieses Salz. Es wurde somit die Formel Judson's[4]) bestätigt, welche Garzarolli-Turnlakh[5]) für unrichtig erklärt hatte. Die beiden α-Bromcrotonsäuren verbinden sich, wie schon Michael und Pendleton[6]) gefunden haben, mit Brom ebenfalls zu ein- und derselben *$\alpha\alpha\beta$-Tribrombuttersäure* vom Schmelzp. 115,5°. Ihr Natriumsalz zerfällt beim

---

[1]) Ber. 28, 2661—2665. Aus der Dissertation des Verfassers mitgetheilt von J. Wislicenus. — [2]) Krämer u. Pinner, JB. f. 1870, S. 603; damals noch für Trichlorcrotonsäure gehalten. — [3]) JB. f. 1870, S. 466. — [4]) Daselbst, S. 665. — [5]) JB. f. 1876, S. 531. — [6]) JB. f. 1888, S. 1781.

Kochen der Lösung ziemlich glatt nach der Gleichung: $C_4H_4Br_3O_2Na = CO_2 + NaBr + C_3H_4Br_2$. Dieses *αα-Dibrompropylen*, $CH_3-CH=CBr_2$, siedet bei 125 bis 126°; frisch dargestellt riecht es angenehm ätherisch, beim Stehen an der Luft nimmt es unter Entwickelung von HBr einen unangenehmen scharfen Geruch an. Es wird beim Erhitzen mit überschüssiger absolut-alkoholischer Kalilösung im Rohr auf 150° schon nach zwölf Stunden vollkommen zersetzt, αα-Dichlorpropylen dagegen selbst nach vier Tagen nur theilweise, und zwar nach der Reaction: $2CH_3-CH=CCl_2 + 5KOH + C_2H_5OH = 4KCl + C_2H_3KO_2 + 4H_2O + 2CH_3-C{\equiv}CH$. Das so erhaltene *Allylen* wurde als *Allylensilber*, C_3H_3Ag, nachgewiesen, die Essigsäure durch den Geruch. *S.*

J. G. Spenzer. β-Bromvaleriansäure [1]. — Bereits im vorigen Jahresbericht besprochen [2]. *S.*

W. H. Bentley. ββ-Methyläthylpropionsäure,

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}{>}CH-CH_2COOH$$ [3].

Genauere Beschreibung der bereits besprochenen [4] Untersuchung. Im Laufe derselben wird das *Secundärbutylbromid*, $CH_3-CHBr-CH_2CH_3$, als neu beschrieben (Siedep. 89 bis 90°); dasselbe ist jedoch schon von V. Meyer und Franz Müller [5] erhalten und sein Siedepunkt bei 90 bis 93° bestimmt worden. *S.*

Ida Welt. Ueber die active Amylessigsäure und einige ihrer Derivate [6]. — Ueber diese Arbeit ist schon im vorigen Jahrgang berichtet worden [7]. *S.*

M. W. Burrows und W. H. Bentley. Methylisobutylessigsäure, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(CH_3)COOH$ [8]. — Die Darstellung der Säure geschah analog der der Methyläthylpropionsäure [9]. *Methylisobutylmalonsäureester* wurde theils aus Isobutylmalonsäureester (Siedep. 224 bis 226°) mit Natriumäthylat und Jodmethyl, theils aus Methylmalonsäureester mit Isobutylbromid dargestellt. Die erste Methode giebt eine bessere Ausbeute. Der Ester siedet bei 230 bis 235°. Die durch Verseifung desselben erhaltene *Methylisobutylmalonsäure* schmilzt bei 122°, ist in Wasser äufserst löslich und ist bei 100° beständig. Ihr *Silbersalz*, $C_8H_{12}O_2Ag_2$, verträgt 135° ohne Zersetzung. Beim Destilliren zerfällt die Säure

---

[1] Sill. Am. J. [3] 49, 110. — [2] JB. f. 1894, S. 834 u. 836. — [3] Chem. Soc. J. 67, 264—268. — [4] JB. f. 1894, S. 831. — [5] J. pr. Chem. [2] 46, 183; JB. f. 1892, S. 1046 ff. — [6] Bull. soc. chim. [3] 13, 186—190. — [7] JB. f. 1894, S. 831. — [8] Chem. Soc. J. 67, 509—513. — [9] Chem. News 71, 146.

zwischen 195° und 215° in Kohlensäure und *Methylisobutylessigsäure*, eine penetrant riechende Flüssigkeit vom Siedep. 204 bis 205° (755 mm). Folgende Derivate derselben werden beschrieben: *Aethylester*, Siedep. 165 bis 166° (769 mm); *Chlorid*, Siedep. 152 bis 153° (745 mm); *Amid*, sowohl mit dem Ester als dem Chlorid bereitet, schmilzt bei 90° und krystallisirt aus Petroleum sowie Aether in Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, weniger in Aether, schwer in Essigester, Benzol, Petroleumäther, unlöslich in Wasser. Das *Anilid* krystallisirt aus Petroleum (Siedep. 100 bis 120°) in schönen, langen, seidenartigen Nadeln vom Schmelzp. 110 bis 111°. Das *p-Toluidid* krystallisirt aus Petroleumäther in Nadeln vom Schmelzp. 86°. Beide sind in kaltem Petroleumäther wenig löslich, in heifsem und den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht. *S.*

Ph.-A. Guye und J. Jeanprêtre. Ueber die Octylsäure, 2-Aethyl-4-Methylpentansäure [1]). — Diese Säure, welche auch als *Isobutyläthylessigsäure*,

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH{-}CH_2{-}CH(C_2H_5){-}COOH,$$

bezeichnet werden kann, wurde für stereochemische Untersuchungen aus Acetessigester nach bekannter Methode bereitet, indem der durch Behandlung des letzteren mit Natriumäthylat und Isobutyljodid bereitete *Isobutylacetessigester* (Siedep. 215 bis 222°) mittelst Natriumäthylat und Jodäthyl in den *Isobutyläthylacetessigester* (Siedep. 230 bis 233°, Dichte $D^{15^\circ} = 0,954$) übergeführt und dieser mit wässerig-alkoholischer Kalilösung verseift wurde. Als Nebenproduct bildet sich eine kleine Menge Keton. Die Isobutyläthylessigsäure, aus der alkalischen Lösung durch Schwefelsäure abgeschieden, siedet bei 219 bis 220° ($D^{15^\circ} = 0,906$), ihr mittelst Phosphortrichlorid dargestelltes *Chlorid* bei 165 bis 172°. Das daraus hergestellte *Anilid* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 77 bis 78°. Das Chlorid vereinigt sich mit Brom bei Wasserbadwärme ohne Entwickelung von Bromwasserstoff. Dieser entweicht erst bei stärkerem Erhitzen und zwischen 220 und 240° destillirt das *Chlorid der gebromten Säure* [2]), welches mit Alkohol den *Ester*, $(CH_3)_2{-}CH{-}CH_2{-}C(C_2H_5)BrCOOC_2H_5$, liefert. Dieser destillirt bei 160 bis 165° (80 bis 100 mm) bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung. *S.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 182—185. — [2]) Die Verfasser meinen, dafs bei der Methode zur Darstellung α-gebromter Säuren aus den Säurechloriden sich allgemein zunächst Additionsproducte bilden.

E. Gérard. Ueber die Daturinsäure[1]. — Arnaud[2]) hat die Vermuthung ausgesprochen, dafs Gérard's *Daturinsäure*[3]), $C_{17}H_{34}O_2$, nur ein Gemisch von Fettsäuren, hauptsächlich Stearinsäure und Palmitinsäure, sei. Der Verfasser widerlegt diese Ansicht durch Aufzählung der Gründe, welche für die einheitliche Natur der Daturinsäure sprechen. *S.*

Ungesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

A. Michael und T. H. Clark. Relative Leichtigkeit der Kohlendioxydabspaltung aus den Silbersalzen der β-Chlorcrotonsäuren[4]). — Aus den Silbersalzen der Brommaleïn- und Bromcitraconsäure wird leichter CO_2 abgespalten, als aus den Silbersalzen der Brom-, Fumar- und Brommesaconsäure, also leichter aus der niedriger schmelzenden maleïnoiden, als aus der höher schmelzenden fumaroiden Form. Der Versuch ergab, dafs dieses Verhältnifs auch für die einbasischen Halogensäuren gültig ist; denn bei der Erhitzung von β-chlorallocrotonsaurem und β-chlorcrotonsaurem Silber im Rohre auf 170° zeigte sich, dafs das Salz der niedriger schmelzenden Säure etwa $1^1/_2$ mal leichter als das der höher schmelzenden zersetzt wird. *Ueberführung der β-Chlorallocrotonsäure in β-Chlorcrotonsäure.* Da die niedriger schmelzenden α-Halogenderivate der Croton- und Zimmtsäure beim Erhitzen in ihre höher schmelzenden Alloisomeren übergeführt werden können, ist die Umwandlung der bei 94° in die bei 62° schmelzende β-Chlorcrotonsäure als auffallende Ausnahme angesehen worden. Diese anscheinende Ausnahme wird verständlich, wenn man sie vom Gesichtspunkt einer Regel betrachtet, wonach die höher schmelzende von zwei β-Derivaten einer ungesättigten Säure sich durch Erhitzen in die niedriger schmelzende Modification verwandeln läfst, wenn in der Säure ein negatives Atom oder Radical in der β-Stellung gegen Carboxyl vorkommt. Ist diese Auffassung richtig, so sollte die Rückverwandlung von β-Chlorallo- in Chlorcrotonsäure durch Mineralsäuren ausführbar sein. In der That bestätigte der Versuch diese Anschauung. Durch Erhitzen von β-Chlorallocrotonsäure, sowie ihres Kalisalzes

[1]) Compt. rend. 120, 565—567. — [2]) Im „Supplément au Dictionnaire de Chimie" von Wurtz. — [3]) JB. f. 1890, S. 1747. — [4]) J. pr. Chem. [2] 52. 326—330.

mit Salzsäure wurden bis zu 54 Proc. der höher schmelzenden Modification erhalten. *Relative Leichtigkeit der Halogenabspaltung bei Dibrommaleïn- und Dibromfumaräthylester.* Entgegen den Schlüssen der Stereochemie wurde durch den Versuch festgestellt, dafs bei der Einwirkung von Zink Dibromfumarsäureester leichter als Dibrommaleïnester in Acetylendicarbonsäureester verwandelt werden kann. *Kn.*

W. Szenic und R. Taggesell. Ueber Derivate der β-Chlorcrotonsäuren[1]. — Die beiden geometrisch isomeren *β-Chlorcrotonsäuren* werden durch Sättigen ihrer Lösung in Schwefelkohlenstoff in dieselbe *αββ-Trichlorbuttersäure*, $CH_3-CCl_2-CHCl-COOH$, übergeführt. Diese hinterbleibt beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs als schneeweifse, trockene Krystallmasse und krystallisirt aus Petroläther (Siedep. 40 bis 50°) in rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 51,5 bis 52°. Sie zerfliefst unter Wasser, löst sich darin nur schwer, äufserst leicht in den üblichen organischen Solventien. Durch längere Behandlung ihrer wässerigen Lösung mit granulirtem Zink wird sie in β-Chlorisocrotonsäure neben etwas β-Chlorcrotonsäure zurückgeführt. Eine Lösung von αββ-trichlorbuttersaurem Natron liefert bei der Destillation neben Kohlensäure ein *Dichlorpropylen*, $CH_3-CCl=CHCl$, vom Siedep. 84 bis 86°. Mit Chlor verbindet sich dasselbe zu *Tetrachlorpropan*, $CH_3-CCl_2-CHCl_2$, das durch seinen Siedep. 153 bis 154° und seine Umwandlung durch alkoholisches Kali in ein bei 116 bis 117° siedendes *Trichlorpropylen* mit dem Tetrachlorpropan von Borsche und Fittig[2]) identificirt wurde. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung wird die αββ-Trichlorbuttersäure in ein Gemenge von zwei *Dichlorcrotonsäuren* übergeführt, welche durch Behandlung mit kleinen Mengen niedrig (40 bis 45°) siedenden Petroläthers getrennt werden können. Die leichter lösliche, in überwiegender Menge entstehende schmilzt bei 75,5°, die schwerer lösliche bei 92°. Letztere wird auch aus der Tetrolsäure durch Addition von Chlor erhalten und ist daher jedenfalls eine *αβ-Dichlorcrotonsäure*, $CH_3-CCl=CCl-COOH$. Aus theoretischen Erwägungen, die sich auf Wislicenus' Lehre der mehr oder minder begünstigten Configuration gründen, wird geschlossen, dafs auch die bei 75° schmelzende Modification eine αβ-Dichlorcrotonsäure sei und dafs die Configuration beider Säuren durch die nachstehenden Formeln ausgedrückt werde:

---

[1]) Ber. 28, 2665—2672; aus den Dissertationen der Verfasser mitgetheilt von J. Wislicenus. — [2]) JB. f. 1865, S. 313.

$$\begin{array}{c} CH_3{-}C{-}Cl \\ \| \\ Cl{-}C{-}COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} Cl{-}C{-}CH_3 \\ \| \\ Cl{-}C{-}COOH \end{array}$$

Dichlorcrotonsäure (Schmelzp. 75°) Dichlorcrotonsäure (Schmelzp. 92°)

S.

A. Pinner. Ueber die Addition von Brom zu Tetrolsäure [1]. — Die von dem Verfasser [2] durch Addition von Brom zu Tetrolsäure erhaltene *Dibromcrotonsäure*, $C_4H_4Br_2O_2$, deren Schmelzpunkt er jetzt in Uebereinstimmung mit Michael und Pendleton [3] bei 94° findet, ist stereoisomer mit der bei 120° schmelzenden, von Fittig und Clutterbuck [4] ebenfalls durch Einwirkung von Brom auf Tetrolsäure erhaltenen Dibromcrotonsäure und zwar ist nach dem Verfasser die weniger beständige, bei 94° schmelzende die cis-Form

$$\begin{array}{c} CH_3{-}C{-}Br \\ \| \\ CO_2H\,C{-}Br, \end{array}$$

die bei 120° schmelzende die trans-Form

$$\begin{array}{c} CH_3{-}C{-}Br \\ \| \\ Br\,C{-}CO_2H. \end{array}$$

Der Verlauf der Einwirkung des Broms auf Tetrolsäure ist, wie in ähnlichen Fällen, von der Belichtung abhängig, und zwar entsteht im Dunkeln die niedriger, im Sonnenlicht die höher schmelzende Säure, im zerstreuten Licht, je nach dessen Intensität, mehr oder minder von der einen oder anderen Form. Dies gilt für Lösungen der Tetrolsäure in Wasser und in Chloroform; bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel wird dagegen im Sonnenlichte *Tribromcrotonsäure* (Schmelzp. 131°) und bei Temperaturen oberhalb 0° sogar etwas *Tetrabromcrotonsäure*, im Dunkeln ein Gemisch beider Dibromcrotonsäuren erhalten. Die *Dibromcrotonsäure* vom Schmelzp. 94° krystallisirt nach Fock asymmetrisch. $a : b : c = 0{,}9389 : 1 : 0{,}8773$; $A = 104^0\,24'$, $B = 94^0\,26'$, $C = 72^0\,55'$; $\alpha = 106^0\,33'$, $\beta = 99^0\,21'$, $\gamma = 71^0\,5'$. Beobachtete Formen: $a = (100)\,\infty\bar{P}\infty$, $b = (010)\,\infty\breve{P}\infty$, $c = (001)\,oP$, $o = (\bar{1}\bar{1}1)\,P_1$. Die Krystalle sind theils kurz prismatisch, theils dick tafelförmig. Fundamentalwinkel [5]: $a : b = 72^0\,55'$, $a : c = 85^0\,34'$, $b : c = 75^0\,36'$, $o : c = 56^0\,43'$, $o : a = 61^0\,52'$. Spaltbarkeit nicht beobachtet. Die Säure ist in Benzol, Chloroform, Ligroin löslicher als die stereoisomere.

---

[1] Ber. 28, 1877—1887. — [2] JB. f. 1888, S. 387. — [3] JB. f. 1888, S. 1781. — [4] JB. f. 1892, S. 1614. — [5] Die Winkelmessungen sind mit einem möglichen Fehler bis zu $^1/_2{}^0$ behaftet.

Beim Kochen mit Wasser wird sie ein wenig zersetzt. Das *Baryumsalz*, $(C_4H_3Br_2O_2)_2Ba$, am besten durch Zusatz von Baryumcarbonat zu der in kaltem Wasser vertheilten Säure bereitet, ist sehr leicht löslich; es zersetzt sich beim Erwärmen auf 90 bis 100°. Das *Silbersalz*, $C_4H_3Br_2O_2Ag$, fällt als weifser, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zu der mit 2proc. Ammoniak neutralisirten Säure. Beim Kochen mit Wasser wird es vollständig zersetzt in Bromsilber, Kohlensäure und wahrscheinlich Acroleïn. Durch Natriumamalgam wird die Dibromcrotonsäure in Tetrolsäure zurückverwandelt. Die *Tribromcrotonsäure* (Schmelzp. 131°) ist schon von Fittig in kleinen Mengen erhalten worden. Sie krystallisirt beim Verdunsten in grofsen, glasglänzenden Prismen, ist schwer löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem, ziemlich schwer in warmem Ligroin, sehr leicht in Benzol. Bei 90 bis 100° verdampft sie langsam. Das *Silbersalz*, $C_4H_2Br_3O_2Ag$, ist ein weifser, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag. Die *Tetrabromcrotonsäure*,

$$\begin{array}{l} CHBr_2—C—Br \\ \qquad\quad \| \\ \qquad BrC—COOH, \end{array}$$

wird dargestellt, indem man die Dibromcrotonsäure vom Schmelzp. 120°, mit etwa 2 Thln. Brom in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, dem directen Sonnenlicht aussetzt. Unter Entwickelung von Bromwasserstoff scheidet sie sich nach zwei bis drei Tagen in grofsen, glänzenden, radial gestellten Prismendrusen aus, die sich schwer in Wasser und Tetrachlorkohlenstoff, noch schwerer in Ligroin, ziemlich leicht in Benzol lösen und daraus umkrystallisirt bei 146° schmelzen. Natriumamalgam reducirt sie zu Tetrolsäure. Salze der Tetrabromcrotonsäure sind kaum darstellbar, da sie sich unter Abscheidung von Bromiden zersetzen. Das *Silbersalz* zersetzt sich fast momentan unter Bildung von Bromsilber und *Mucobromsäure* ($C_4H_2Br_4O_2 + H_2O = C_4H_2Br_2O_3 + 2HBr$). Das Bromsilber enthält ebenfalls organische Substanz; einmal wurde daraus durch Aether ein in langen, bei 160° schmelzenden Nadeln krystallisirendes *Tribrompropan*, $C_3H_5Br_3$, ausgezogen, das wohl aus einer Beimischung von Tribromcrotonsäure entstanden war. *S.*

John G. Spenzer. Ueber das Verhalten der Allylmalonsäure, Allylessigsäure und Aethylidenpropionsäure beim Kochen mit Natronlauge [1]). — Eine detaillirte Beschreibung der Untersuchung, über welche schon im vorigen Jahrgang [2]) berichtet ist.

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 1—32. — [2]) JB. f. 1894, S. 833, 835.

Wir entnehmen daher der Abhandlung nur folgende am Schlufs befindliche Tabelle:

	Allylessigsäure	Aethylidenpropionsäure	Propylidenessigsäure
Freie Säure	Flüssig, Siedep. 186 bis 187°. Charakteristischer, valeriansäureähnlich. Geruch	Flüssig, Siedep. 193 bis 194°	Fest, Schmelzp. 7¼ bis 8¼°
Calciumsalz	Krystallisirt aus heifs gesättigter, wässeriger Lösung mit 1 H_2O in flachen, spitzigen Prismen, unlöslich in Alkohol		Krystallisirt aus der kalten, wässerigen Lösung mit 4 H_2O. In heifsem, absolutem Alkohol löslich
Baryumsalz	Wie das Calciumsalz		Krystallisirt aus kalter, wässeriger Lösung mit 2 u. 4 H_2O. In heifsem, absolutem Alkohol löslich
Verbindung mit HBr	Beide Säuren geben mit Bromwasserstoff dieselbe, noch bei — 16° flüssige γ-Bromvaleriansäure		Giebt mit HBr β-Bromvaleriansäure [1]) vom Schmelzp. 59 bis 60°, in Wasser unlöslich, in Wasser von 45 bis 50° schmelzend
Verbindung mit Brom	Dünne, vierseitige, monokline Tafeln vom Schmelzp. 58°, schwer löslich in Petroleumäther	Monokl. Prismen [1]) vom Schmelzp. 65° (unter Wasser bei 50 bis 55°), leicht löslich in warmem Petroleumäther. Löst sich i. Wasser unter drehender Bewegung	Monokline Prismen [1]) vom Schmelzp. 56° (unter Wasser bei 15° schmelzend). In Petroleumäther bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich.

S.

W. Euler. Synthese der β-Methylpentamethendi- und -monocarbonsäure [2]). — Die Synthese wurde analog der der Pentamethencarbonsäure aus Aethylencyanid von Staufs [3]) ausgeführt. Das

[1]) JB. f. 1894, S. 836—837. — [2]) Ber. 28, 2952—2959; aus der Dissertation des Verfassers mitgetheilt von J. Wislicenus. — [3]) JB. f. 1894, S. 856.

erforderliche *Propylencyanid* läſst sich durch Umsetzung von Propylenbromid mit Cyankalium wegen der auſserordentlich geringen Ausbeute nicht darstellen. Aus demselben Grunde auch nicht nach Pinner[1]) aus Allylchlorür und Cyankalium. Die beste Methode bestand in der Einwirkung von Cyankalium auf Allyljodid, obwohl sie auch nur 5 Proc. vom Gewicht des letzteren ergab. 200 g Allyljodid, 200 g absoluter Alkohol und 150 g gepulvertes reines Cyankalium werden unter beständigem Umrühren mit einer Turbine sechs bis sieben Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann abgekühlt, vom Jodkalium abfiltrirt, mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen, das Filtrat nach dem Abdestilliren des Alkohols fractionirt. Der gröſste Theil (35 Proc. des Jodürs) besteht aus der bei 173 bis 174° schmelzenden Verbindung $C_6H_{11}NO$ (nach Pinner β-Aethoxybuttersäurenitril), das Propylencyanid, $CN-CH_2-CH(CH_3)-CN$, siedet über 240° (unter 20 mm Druck bei 130 bis 140°). Dasselbe ist schon von Oldach[2]) mittelst Natrium in *β-Methyltetramethendiamin*, $NH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-NH_2$, übergeführt. Das *salzsaure Salz* desselben kann durch Waschen mit kleinen Mengen Alkohol und Umkrystallisiren aus heiſsem, absolutem Alkohol rein erhalten werden in sehr zerflieſslichen, zu Warzen gruppirten Nadeln vom Schmelzp. 144 bis 145°. Zur Ueberführung in das entsprechende *Glycol*, $CH_2(OH)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2OH$, eine hellgelbliche, dickliche, mit Wasser mischbare Flüssigkeit vom Siedep. 115 bis 140° (20 mm), wurde es mit Silbernitrit nach dem Verfahren von Gustavson und Demjaneff[3]) zersetzt. Der Proceſs ist sehr verwickelt und liefert auſserdem noch einen ungesättigten *Alkohol*, $C_5H_{10}O$ (Gemisch zweier isomeren?), der durch Essigsäureanhydrid in einen angenehm riechenden, öligen *Essigester*, $C_9H_{12}O_2$, durch Brom in Chloroformlösung in ein öliges, mit Wasserdampf flüchtiges *Bromid*, $C_5H_{10}Br_2O$, verwandelt wurde und einen durch Brom absorbirbaren Kohlenwasserstoff, C_5H_8, wahrscheinlich *β-Methylerythren*, $CH_2{=}CH-C(CH_3){=}CH_2$. Die Bromverbindung stimmte annähernd zur Formel $C_5H_8Br_4$. Das Glycol wurde durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf ca. 110° in das Bromid, $C_5H_{10}Br_2$, übergeführt, dieses durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und mit Natriummalonsäureester zersetzt. Der so erhaltene Ester gab bei der Verseifung mit wässerig-alkoholischer Kalilösung, Ueberführung

[1]) JB. f. 1879, S. 330. — [2]) JB. f. 1887, S. 793. — [3]) JB. f. 1892, S. 1467.

der Kaliseife in das Bleisalz und Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff die *β-Methylpentamethendicarbonsäure*,

$$C_8H_{12}O_4 = \begin{matrix} CH_3-CH-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \!\!> C(COOH)_2.$$

Diese krystallisirt aus Wasser in schönen, glasglänzenden Prismen, die sich reichlich in kaltem, sehr leicht in heifsem Wasser lösen und bei 140 bis 142° schmelzen, worauf sofort die Zersetzung in Kohlensäure und *β-Methylpentamethenmonocarbonsäure*,

$$\begin{matrix} CH_3-CH-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \!\!> CH-COOH,$$

beginnt. Diese bildet ein farbloses, unangenehm riechendes, bis ungefähr 220° siedendes Oel. Ihr *Calciumsalz* krystallisirt bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung in langen, strahlig verwachsenen Prismen, $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$. Das *Silbersalz*, $C_7H_{11}O_2Ag$, fällt aus dessen Lösung durch Silbernitrat als weifser Niederschlag. *S.*

Guerbet. Beitrag zur Kenntnifs der Campholsäure [1]). — Vgl. den vorigen Jahresbericht [2]). *Min.*

Guerbet. Ueber die Isocampholsäure [3]). — Verfasser hat in einer früheren Mittheilung [4]) eine der Campholsäure isomere Säure, die sogenannte Isocampholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$, beschrieben. In dieser neuen Abhandlung beschreibt er folgende Derivate. *Ammoniumsalz*, $C_{10}H_{17}O_2NH_4$, erhalten durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine ätherische Lösung der Säure, weifse, perlmutterglänzende Krystalle. *Kaliumsalz*, $C_{10}H_{17}O_2K$, farblose Nadeln. *Natriumsalz*, $C_{10}H_{17}O_2Na$, Nadeln. *Kalksalz*, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca$, Nadeln (aus 80proc. Alkohol). *Strontiumsalz*, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Sr$, farblose, prismatische Krystalle (aus 80proc. Alkohol). *Baryumsalz*, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ba$, farblose Nadeln aus Alkohol. *Magnesiumsalz*, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Mg$, weifses Pulver. *Zinksalz*, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Zn$, farblose, prismatische Krystalle. *Kupfersalz*, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Cu$, kurze, grüne Nadeln. *Silbersalz*, $C_{10}H_{17}O_2Ag$, weifses Pulver. Die Aether bilden sich leicht in der üblichen Weise und sind leicht verseifbar. *Methylester*, $C_{10}H_{17}O_2CH_3$, farblose Flüssigkeit, Siedep. 216 bis 218°. *Aethylester*, $C_{10}H_{17}O_2C_2H_5$, farblose, ölige Flüssigkeit, Siedep. 228 bis 229°. *Isopropyläther*, $C_{10}H_{17}O_2C_3H_7$, farblose, ölige Flüssigkeit, Siedep. 245 bis 246°. *Isobutyläther*, $C_{10}H_{17}O_2C_4H_9$.

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 4, 289—365. — [2]) JB. f. 1894, S. 860 ff. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 13, 769—775. — [4]) Daselbst [3] 11, 905; JB. f. 1894, S. 863.

farblose, ölige Flüssigkeit, die unter 40 mm bei 150 bis 151° siedet. *Amyläther*, $C_{10}H_{17}O_2C_5H_{11}$, Siedep. 167 bis 168° bei 25 mm. *Isocampholsäurechlorid*, $C_{10}H_{17}ClO$, aus der Säure durch Einwirkung von PCl_5 erhalten, bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit, die bei 100 mm bei 135 bis 137° siedet. *Isocampholsäureamid*, $C_{10}H_{17}O_2NH_2$, bildet sich aus dem Chlorid durch Einwirkung von Ammoniak oder wenn man das Ammoniumsalz der Säure sechs Stunden auf 210° erhitzt. Perlmutterglänzende Flitter vom Schmelzp. 116°. *Tr.*

G. La Valle. Krystallographische Untersuchung des Campholamids und des Campholylaminchlorhydrats [1]). — *Campholamid* krystallisirt aus verdünntem Alkohol monoklin in tafeligen Krystallen, *Campholylaminchlorhydrat* aus Wasser gleichfalls in monoklinen Tafeln. *Frw.*

A. Lidoff. Ueber den Einflufs der Temperatur auf die Elaïdinreaction [2]). — Der Verfasser hatte gezeigt [3]), dafs bei Einwirkung der Stickstoffoxyde auf das in fetten Oelen enthaltene Oleïn nicht nur das Oleïn in Elaïdin übergeht, sondern dafs die Stickstoffoxyde sich auch an die ungesättigten Fettsäuren direct anlagern. Die Untersuchungen, die parallel bei 0° und bei 80° ausgeführt wurden, ergaben, dafs im ersten Falle die Stickstoffoxyde, die durch Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,12 entstehen, die Umwandlung der Oleïnsäure in Elaïdinsäure bewirken, die eine feste, krystallinische Masse vom Schmelzp. 42° bildet, dafs bei hoher Temperatur hingegen die Anlagerung von Stickstoffoxyden erfolgt und dabei eine sehr dickflüssige, dehnbare Masse bei gleichzeitiger Gewichtszunahme von 17 Proc. entsteht. Sowohl Stickstoffdioxyd, NO_2, als auch Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3, zeigen die oben beschriebene Wirkung. Das Stickstoffoxyd, NO, hingegen konnte bei Abschlufs von Sauerstoff weder die Umwandlung bewirken, noch sich anlagern. Doch genügten geringe Mengen von Luftsauerstoff, um die Reaction herbeizuführen. Die Elaïdinsäure selbst verbindet sich bei längerer Einwirkung mit den Stickstoffoxyden, wobei sie zerfliefst. Das entstandene dickflüssige, gelbe Oel liefert sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung sehr leicht die entsprechenden Reductionsproducte. *Tit.*

Th. Zincke. Ueber eine Säure, $C_5H_6O_2$, aus Hexachlorketo-R-penten [4]). — Zincke und Küster [5]) haben diese Säure als

[1]) Rivista di Min. e Crist. 12, 84; Zeitschr. Kryst. 25, 394—395; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 295—296. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 177—182; Russ. Zeitschr. Pharm. 34, 135. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 24, 615; JB. f. 1893, S. 719, 2175. — [4]) Ber. 28, 1644—1647. — [5]) JB. f. 1893, S. 702.

Nebenproduct bei der Darstellung von Aethylidenpropionsäure aus dem bei 92° schmelzenden Keton C_5Cl_6O, Zincke[1]) neben der Aethylidenpropionsäure aus dem Keton C_5Cl_6O vom Schmelzp. 31° erhalten. Sie wird jetzt näher beschrieben. Die Abscheidung aus der rohen Aethylidenpropionsäure geschieht durch Destillation derselben unter Minderdruck, indem die ersten in der Vorlage erstarrenden Fractionen abgepresst und aus Aether-Benzin umkrystallisirt werden. Sie krystallisirt daraus in grossen, glänzenden, monosymmetrischen Krystallen vom Schmelzp. 102 bis 103°, meist tafelförmig nach der Symmetrieebene, ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, schwer in Benzin. Das *Baryumsalz*, $(C_5H_5O_2)_2Ba$, ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Alkohol in feinen Schüppchen gefällt. Das *Calciumsalz*, $(C_5H_5O_2)_2Ca + H_2O$, bildet fettglänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen. Natriumamalgam scheint die Säure zu Aethylidenpropionsäure zu reduciren (sie wäre dann ein Zwischenproduct bei der Bildung der letzteren). In Chloroformlösung nimmt sie nur 1 Mol. Brom auf. Die so erhaltene *Dibrompentensäure*, $C_5H_6Br_2O_2$, krystallisirt aus Petroleumäther in dicken Nadeln vom Schmelzp. 88 bis 89° und löst sich in den üblichen Medien leicht auf. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure verbindet sich die neue Säure zu einer bei 51 bis 52° schmelzenden *Dibromvaleriansäure*, $C_5H_8Br_2O_2$, die aus Petroleumäther sehr leicht in grossen, glänzenden, anscheinend rhombischen Prismen krystallisirt und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Sie ist von den bekannten isomeren verschieden. *S.*

Ferd. Tiemann. Zur Kenntniss der Campholengruppe[2]). — Die vom Verfasser aufgestellte Campherformel ist durch die in der Camphersäurereihe[3]) angestellten und die nachstehend beschriebenen, in der Campholengruppe ausgeführten Versuche als zutreffend nachgewiesen. Nur die Lage der Aethylenbindung in den Verbindungen der α- und β-Campholenreihe ist umgekehrt, wie Verfasser sie früher angenommen hat[4]); die für die Körper der α-Reihe aufgestellten Formeln sind also die der β-Verbindungen, und die für die Glieder der β-Reihe mitgetheilten Formeln kommen den Isomeren der α-Reihe zu. *α-Campholennitril* (*Methyl-1-dimethyl-2-cyklopenten-5-äthylnitril-3*) (Formel I) bildet sich bei kurzem Erhitzen des α-Campheroxims mit 20- bis 50proc. Schwefelsäure; rechtsdrehendes Oel vom Siedep. 225°; unlöslich in Wasser,

---

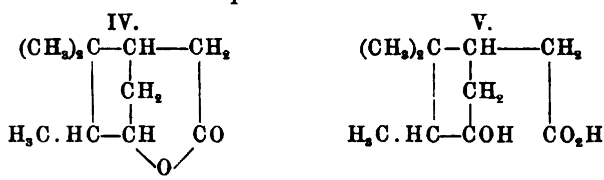
[1]) Ber. 27, 3366. — [2]) Ber. 28, 2166—2189. — [3]) Daselbst, S. 2151. — [4]) Daselbst, S. 1088.

löslich in Alkohol und Aether. Durch concentrirte Mineralsäuren und besonders durch HJ-Säure wird es schnell in Verbindungen der β-Campholenreihe umgewandelt. *β-Campholennitril* (*Methyl-1-dimethyl-2-cyklopenten-4-äthylnitril-3*) (Formel II) entsteht leicht beim Erhitzen des Campheroxims mit HJ-Säure; optisch inactives Oel vom Siedep. ca. 220°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. *α-Campholensäureamid* (*Methyl-1-dimethyl-2-cyklopenten-5-äthylsäureamid-3*), aus α-Campholennitril oder aus α-campholensaurem Ammoniak, bildet Krystalle vom Schmelzp. 130°. Es ist linksdrehend, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, und wird durch Mineralsäuren in β-Campholenamid übergeführt. *β-Campholenamid* (*Methyl-1-dimethyl-2-cyklopenten-4-äthylsäureamid-3*) entsteht aus α- oder β-Campholennitril, aus β-campholensaurem Ammoniak oder durch Erhitzen der wässerigen Lösung des Isoaminocampherchlorhydrats. Es bildet weifse, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 86° und ist optisch inactiv. *Isoaminocampher* (Formel III) bildet sich, wenn man starke Mineralsäure

```
         I.                        II.                          III.
(CH3)2C—CH—CH2            (CH3)2C—CH—CH2              (CH3)2C—CH—CH2
      |   |   |                 |   |   |                   |   |   |
      |  CH2  |                 |  CH   |                   |  CH2  |
      |   |   |                 |   ||  |                   |   |   |
  H3C.C==CH   CN          H3C.HC——CH    CN            H3C.HC——C———CO
                                                              |
                                                             NH2
```

auf α- oder β-Campholennitril, sowie auf α- oder β-Campholenamid einwirken läfst. Schmelzp. 39°, Siedep. 254 bis 256° unter Atmosphärendruck, Siedep. 152° unter 65 mm Druck; optisch inactiv. *α-Campholensäure* (*Methyl-1-dimethyl-2-cyklopenten-5-äthylsäure-3*), aus dem α-Nitril oder aus α-Amid und alkoholischer Kalilauge, bildet ein in Wasser fast unlösliches und in Alkohol und Aether leicht lösliches, rechtsdrehendes Oel vom Siedep. 251 bis 252° unter Atmosphärendruck oder 142 bis 144° unter 10 mm Druck. *β-Campholensäure* (*Methyl-1-dimethyl-2-cyklopenten-4-äthylsäure-3*) entsteht aus dem β-Nitril oder aus dem β-Amid mit alkoholischer Kalilauge und bildet weifse, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin lösliche Krystalle vom Schmelzp. 52° und Siedep. 245°, optisch inactiv. — *Dihydrocampholenolacton* (*Methyl-1-dimethyl-2-cyklopentanäthylolid-3,5*) (Formel IV) entsteht, wenn eine wässerige Lösung des Isoaminocampherchlorhydrats sich bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt oder wenn man α- oder β-Campholensäure mit Säuren erhitzt.

Es ist ein in Wasser unlösliches, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin lösliches Oel, welches unter Atmosphärendruck um 260° unter theilweiser Umlagerung in β-Campholensäure siedet. Das völlig reine Lacton läfst sich im Vacuum unzersetzt übersieden und erstarrt zu Krystallen vom Schmelzp. 25 bis 30°. Das Lacton ist optisch inactiv.



Oxydihydrocampholensäure (*Methyl-1-dimethyl-2-cyklopentanol-5-äthylsäure-3*) (Formel V) bildet sich durch Verseifung des Dihydrocampholenolactons mit Alkalilauge; sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und optisch inactiv; sie bildet weifse Krystalle vom Schmelzp. 105° und geht leicht in Dihydrocampholenolacton zurück. — *Abbau der Campholengruppe.* Bei der Oxydation der α-Campholensäure mit Kaliumpermanganat bei niederer Temperatur erhält man folgende Producte: 1. Die *α-Antidioxydihydrocampholensäure* (*Methyl-1-dimethyl-2-cyklopentandiol-1,5-äthylsäure-3*), $C_{10}H_{18}O_4$ (Formel VI), die in Wasser, Alkohol und Aether löslich und stark rechtsdrehend ist und bei 144° schmilzt.

```
                  VI.                                   VII.
(CH3)2C ------- CH ------ CH2              (CH3)2C—CH—CH2
      |         |         |                      |  |    |
      |         CH2       |                      |  CH2  |
      |         |         |                      |  |    |
H3C.C.OH — CH.OH       CO2H                H3C.HC—CO   CO2H
```

2. Die *Pinonsäure* (*Methyl-1-dimethyl-2-cyklopentanon-5-äthylsäure-3*) (Formel VII). Die α-Antidioxydihydrocampholensäure geht bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in die optisch inactive, bei 129° schmelzende *Isoketocamphersäure* (*Dimethyl-3-hexanon-2-säureäthylsäure-4*) (Formel VIII) über, welche durch alkalische Bromlösung unter $CHBr_3$- bezw. CBr_4-Abspaltung in die ebenfalls optisch inactive *Isocamphoronsäure* (*Dimethyl-2-pentandisäureäthylsäure-3*) (Formel IX) vom Schmelzp. 167° umgewandelt wird.

```
            VIII.                                   IX.
            CH3                                     CH3
            .                                       .
CH3.CO.C.CH<CH2.CO2H                   HO2C.C.CH<CH2.CO2H
            .  CH2.CO2H                             .  CH2.CO2H
            CH3                                     CH3
```

Wird α-Campholensäure sofort mit Kaliumpermanganat oxydirt, so erhält man neben obigen Producten *Dimethyltricarballylsäure* (*Dimethyl-2-pentandisäuremethylsäure-3*) (Formel X) vom Schmelzp. 147° und *Oxytrimethylbernsteinsäure* (*Dimethyl-2-methyl-3-butanol-3-disäure*), $C_7H_{12}O_5$, vom Schmelzp. 141°. Bei vorsichtiger Oxydation der α-Antidioxydihydrocampholensäure mit Salpetersäure entsteht die bei 197° schmelzende *Isodiketocamphersäure* (*Dimethyl-4-hexandion-2,5-säureäthylsäure-3*) (Formel XI).

```
            X.                                  XI.
           CH3                          CH3 CH3      COOH
            .                            .   .        |
HO2C . C . CH<CO2H                      CO . C . CH<CH2
            .   CH2 . CO2H                   .      CO
           CH3                              CH3      |
                                                    COOH
```

Wenn man α- oder β-Campholensäure oder Dihydrocampholenolacton mit Chromsäuregemisch oxydirt, so entsteht das bei 144° schmelzende *Oxydihydrocampholenolacton* (*Methyl-1-dimethyl-2-cyklopentanol-1-äthylolid-3,5*) (Formel XII), welches durch Kochen mit Alkalilauge in α-*Syndioxydihydrocampholensäure* (*Methyl-1-dimethyl-2-cyklopentandiol-1,5-äthylsäure-3*) (Form. XIII) vom Schmelzp. 91° übergeführt wird.

```
              XII.                                   XIII.
(H3C)2C--------CH--CH2               (CH3)2C----------CH---------CH2
   |            |    |                  |              |
   |           CH2   |                  |             CH2
   |            |    |                  |              |
H3C . C(OH)---CH    CO               H3C . C(OH)---CH . OH  CO2H
                \  /
                 O
```

Wenn man Dihydrocampholenolacton oder Oxydihydrocampholenolacton mit Chromsäuregemisch weiter oxydirt, so entstehen Isoketocamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$, Isocamphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, und Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, neben einander. Bei der Oxydation der β-Campholensäure mit Kaliumpermanganat erhält man: 1. Die optisch inactive, bei 146° schmelzende β-*Dioxydihydrocampholensäure* (*Methyl-1-dimethyl-2-cyklopentandiol-4,5-äthylsäure-3*) (Formel XIV), welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle bildet. 2. Eine mit der Pinonsäure isomere Säure, $C_{10}H_{16}O_3$, welche um 40 bis 50° niedriger siedet und wahrscheinlich nach der Formel XV zusammengesetzt ist.

```
           XIV.                                  XV.
(CH3)2C--CH----  CH2                 (CH3)2C--CH--CH3
   |      |       |                     |      |
   |     CH.OH    |                     |     CO
   |      |       |                     |      |
H3C.HC--CH.OH   CO2H                 H3C.HC--CH2  CO2H
```

Bei der weiteren Oxydation der β-Dioxydihydrocampholensäure mit Chromsäuregemisch entsteht neben Oxalsäure die bei 48 bis 49° schmelzende, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin leicht lösliche *Dimethyl-3-hexanon-2-säure*, $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, welche durch alkalische Bromlösung in die bei 85° schmelzende *Dimethyl-2-pentandisäure* (Dimethylglutarsäure), $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, übergeführt wird. Diese Dimethylglutarsäure liefert bei der weiteren Oxydation mit Salpetersäure die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure, $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$, vom Schmelzp. 141 bis 142°. — Verfasser bespricht die Arbeiten von Béhal[1]) über die Oxydation der β-Campholensäure mit Salpetersäure und von Béhal und Blaise[2]) über die Einwirkung der Untersalpetersäure auf β-Campholensäure. Den von Béhal und Blaise dargestellten Derivaten kommen nach Verfasser folgende Formeln zu:

```
(CH3)2C ---CH—CH2
   |        |     |
   |        CH    |
   |        ||    |
H3C.C(NO).CH    CO2H
```

Nitrosocampholensäure, Schmelzp. 134,5°

```
(CH3)2C—— —CH—CH2
   |        |     |
   |        CH2   |
   |        |     |
H3C.C(NO).CH    CO
            \   /
              O
```

Nitrosodihydrocampholenolacton

```
(CH3)2C—CH—CH2
   |    |    |
   |    CH2  |
   |    |    |
H3C.C—CH    CO
    |    \  /
   NO2    O
```

Nitrodihydrocampholenolacton, Schmelzp. 175°

```
(CH3)2C—CH—CH2
   |    |    
   |    CH2  
   |    |    
H3C.C—CH    CO
    |    \  /
   NH2    O
```

Aminodihydrocampholenolacton

```
(CH3)2C—CH—CH2
   |    |    |
   |    CH2  |
   |    |    |
H3C.C=C     CO
        \  /
         O
```

Methyl-1-dimethyl-2-cyklopenten-5-äthylolid-3, 5, Schmelzp. 31,5°, Siedep. 193° bei 17 mm

```
(CH3)2C—CH—CH2
   |    |    |
   |    CH2  |
   |    |    |
H3C.HC—CO   CO2H
```

Ketonsäure, Schmelzp. 126°

Constitution der Campholenverbindungen und des Camphers. An der Hand des vorliegenden Beobachtungsmaterials begründet Verfasser Schritt für Schritt die von ihm aufgestellten Formeln für den

[1]) Compt. rend. 121, 214; dieser JB., S. 1063. — [2]) Compt. rend. 121, 258; dieser JB., S. 1064.

Campher und die beiden isomeren Campholensäuren. — Die *Bildung des Campholens*, C_9H_{16}, *aus den Campholensäuren* ist noch nicht hinreichend durchsichtig. Dem Campholen kommt nach Verfasser eine der beiden folgenden Formeln zu:

```
(CH3)2C—C—CH3                 (CH3)2C—C:CH2
        ||                           |  |
        CH          oder             |  CH2
      |  |                           |  |
H3C.HC—CH2                    H3C.HC—CH2
```

Schlufsbemerkung. Bisher hat man angenommen, dafs bei dem Uebergang der Campher und Terpene in Benzolderivate sehr einfache Reactionen stattfinden und aus diesem Grunde die Constitution der Campher und Terpene im Wesentlichen von der Zusammensetzung der Benzolderivate hergeleitet, welche daraus zu erhalten sind. Die vom Verfasser mit Campher, Pinen, Carvon, Limonen, Geraniol, Linalool, Citral ausgeführten Versuche haben ergeben, dafs man es bei der Umwandlung aller dieser Verbindungen in Benzolderivate keineswegs mit einem einfachen chemischen Procefs, sondern mit einer Mehrheit von chemischen Reactionen zu thun hat, welche nach einander eintreten. Bei der Umwandlung von Campher in Carvacrol hat man anzunehmen, dafs zunächst eine Atomumlagerung im Sinne etwa der folgenden Formeln eintritt:

```
                                          CH3 CH3
                                            \/
                                            CH
     (CH3)2C—CH—CH2                          |
        ↗ |   |   |                          CH
      /   |  CH2  |                        /    \
     /    |   |   |          ——→       H2C      CH2
[H] [H3C.C]- CH-↑ CO                    HC       CO
         |________|                        \\   /
                                             C
                                             |
                                            CH3
```

Die letztere Verbindung kann durch Entziehung von zwei Wasserstoffatomen leicht in Carvacrol übergehen. Bei dem Uebergange von Verbindungen der Camphersäurereihe in Benzolderivate mufs sich gleichzeitig eine der vorhandenen Methylgruppen und wahrscheinlich eine Methylgruppe des dimethylirten Kohlenstoffatoms an der Ringerweiterung betheiligen. *Min.*

A. Béhal. Campholensäurederivate. Campholennitrile und Campholenamide [1]). — Verfasser beschreibt zunächst die Bereitung des Campheroxims, die eine kleine Modification des Crismer-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 834—841; vgl. auch JB. f. 1894, S. 867 f.

schen Verfahrens darstellt und den Vorzug hat, rascher ausgeführt werden zu können. Das als Ausgangsmaterial dienende Campheroxim schmolz bei 120°. Wird das genannte Oxim mit Acetylchlorid behandelt, so entsteht ein Nitril oder ein Nitrilgemisch. Die beiden Nitrile des Gemisches können in ein *actives* bezw. *inactives Campholenamid*, $C_{10}H_{17}NO$, übergeführt werden. Um die Reaction zu bewerkstelligen, läfst man zu dem mit Eis gekühlten Oxim das Acetylchlorid zutropfen, giefst nach vollendeter Lösung in Eiswasser, trennt und wäscht das aufschwimmende Nitril und rectificirt es schliefslich nach dem Trocknen über Chlorcalcium. Es siedet das Nitrilgemisch bei 224 bis 225°. Thionylchlorid verhält sich dem Acetylchlorid analog. Wird obiges Oxim mit concentrirter Salzsäure bis zum Sieden erhitzt, so entsteht gleichfalls das Nitrilgemisch. Das inactive Nitril allein erhält man, wenn man 1000 g Oxim und 3000 g reine Salzsäure im Sandbade erhitzt. Dieses Nitril siedet gegen 222°. Um die Nitrile in die Amide überzuführen, läfst man auf dieselben alkoholisches Kali (1 : 2) bei Wasserbadwärme einwirken. Durch 60 proc. Alkohol lassen sich die beiden Amide, von denen das active bei 130,5°, das inactive bei 86° schmilzt, trennen. Durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des activen Amides mit Salzsäure erhält man das inactive Amid. Läfst man auf das in Benzol gelöste active Amid Jodwasserstoffgas einwirken, so erhält man ein gelbliches, krystallinisches Pulver. Wird diese Jodwasserstoffverbindung mit einer wässerigen Lösung von Natriumbicarbonat behandelt, so erhält man das active Amid vom Schmelzp. 130,5° zurück. Läfst man hingegen diese Jodwasserstoffverbindung an feuchter Luft liegen, so entwickelt sich Jodwasserstoff. Ist die Zersetzung vollendet, so erhält man nach Zusatz von Wasser und Bicarbonat beim Erhitzen eine ölige Flüssigkeit, die bei der Destillation mit Wasserdampf einen öligen Bestandtheil und das inactive Amid liefert. Der ölige Antheil, $C_{10}H_{16}O_2$, bildet ein *Lacton*, das bei 258° siedet, bei 29,5 bis 30° schmilzt und in zwei verschiedenen Formen auftritt. Es ist optisch activ, löst sich in der Wärme in Aetzalkalien und liefert beim Ansäuern der erkalteten Lösung mit Schwefelsäure eine bei 97° schmelzende *Oxysäure*, deren Natriumsalz der Formel $C_{10}H_{17}NaO_3 + 6H_2O$ entspricht. Dasselbe Lacton erhält man, wenn man Campholensäure mit concentrirter, wässeriger Jodwasserstoffsäure behandelt. Ein *inactives Lacton*, $C_{10}H_{16}O_2$, erhält man aus inactivem Amid oder Säure mittelst Jodwasserstoff. Es siedet bei 255°, die zugehörige Oxysäure schmilzt bei 96°. *Tr.*

A. Béhal. Campholensäuren und Campholene[1]). — Wenn man die beiden Campholenamide, die in der früheren[2]) Mittheilung des Verfassers beschrieben sind, mit alkoholischer Kalilauge weiter verseift, so liefert das active Campholenamid vom Schmelzp. 130,5 eine saure Flüssigkeit, die bei 157° bei 15 mm Druck destillirt, nicht erstarrt, geruchlos ist, das polarisirte Licht ablenkt und bei 0° eine Dichte von 1,0092 besitzt. Das inactive Campholenamid vom Schmelzp. 85° giebt unter denselben Bedingungen eine feste Säure vom Schmelzp. 53,5°. Die Verseifung wird in der Weise ausgeführt, dafs man das Amid mit 1 Thl. KOH und 2 Thln. Alkohol (95 Proc.) 24 Stunden am Rückflufskühler erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols neutralisirt man mit Salzsäure, äthert aus, säuert an und äthert von Neuem aus, erhitzt den Aetherrückstand auf 100°, um die eventuell gebildete Oxysäure ins Lacton zu verwandeln, und nimmt schliefslich den Rückstand mit Wasser und Bicarbonat bei Anwesenheit von Aether auf. Alsdann säuert man an, schüttelt mit Aether aus und destillirt den Aetherrückstand schliefslich im Vacuum. Der oben erwähnte Körper vom Schmelzp. 53,5° ist eine wahre Säure, enthält eine (COOH)-Gruppe, läfst sich in alkoholischer Lösung esterificiren und liefert den Aether vom Siedep. 221°. Die reine Säure siedet bei 247 bis 248°. Die inactive Säure, welche dem bei 85° schmelzenden Amid entspricht, addirt 1 Mol. HJ und giebt damit eine krystallisirte Säure vom Schmelzp. 66°. Dieses Jodderivat giebt an feuchter Luft die inactive Oxysäure vom Schmelzp. 96°, die in das inactive Lacton, $C_{10}H_{16}O_2$, vom Schmelzp. 30° übergeht. In derselben Weise, wie sich das active Amid in das inactive Amid verwandeln läfst, gelingt auch die Ueberführung der activen Säure in die inactive. Aetherificirt man die active Säure mit Alkohol und HCl, so erhält man Ester der inactiven Säure, während man die Ester der activen Säure durch Einwirkung von Halogenalkyl auf das Natriumsalz der Säure erhält. Die Frage, ob die inactive Säure vielleicht eine racemische Form der activen Säure sei, konnte Verfasser nicht endgültig entscheiden. Erhitzt man die inactive Säure längere Zeit, am besten unter Zusatz einer Spur Natrium, so wird CO_2 abgespalten und man gelangt zu einem neuen Kohlenwasserstoff, C_9H_{16}. Bei der activen Säure tritt dieser Zerfall nur sehr langsam ein, doch ist das erhaltene Product identisch mit dem aus der inactiven Säure erhaltenen. Der in beiden Fällen entstehende Kohlenwasserstoff, das *Campholen*,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 841—846. — [2]) Siehe das vorangehende Ref.

C_9H_{16}, siedet bei 135,5° bei 755 mm, ist optisch inactiv, hat die Dichte 0,8134 bei 0°, giebt mit HJ eine wenig beständige, krystallinische Verbindung vom Schmelzp. 61°, die sehr leicht wieder ihren Jodwasserstoff abgiebt und dann ein Isomeres, ein *Isocampholen*, Siedep. 134°, liefert. Durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Nitrosylchlorid lassen sich diese beiden Isomeren unterscheiden. *Tr.*

A. Béhal. Campholenamide und Campholensäuren [1]). — Die Annahme, dafs vier verschiedene Campholenamide existiren, hat sich bei eingehender Prüfung als irrig erwiesen. Es existiren nur zwei solcher Amide vom Schmelzp. 86° bezw. 130,5°, die beiden anderen für neue Amide gehaltenen Körper wurden als Gemische dieser obigen Amide erkannt. Das Amid (130,5°) läfst sich beim Erhitzen mit Salzsäure in Gegenwart von Alkohol in das bei 86° schmelzende Amid überführen. Diese Umwandlung tritt auch ein, wenn man das Amid (130,5°) mit Jodwasserstoff in Benzol behandelt. Die Einzelheiten dieser Umsetzung sind schon in einer anderen Abhandlung [2]) des Verfassers beschrieben. Die Campholensäuren lassen sich gleichfalls umwandeln. Esterificirt man die flüssige Säure in alkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff und verseift dann den gebildeten Ester, so gelangt man zu der festen Säure. Wird hingegen das Natriumsalz der flüssigen Säure mit Jodäthyl behandelt und der entstandene Ester verseift, so resultirt die flüssige Säure. Erhitzt man das Ammoniumsalz der festen Säure auf 280°, so entsteht als Zersetzungsproduct das Amid vom Schmelzp. 86°, während nach den Untersuchungen von Goldschmidt und Zurrer das bei 130,5° schmelzende Amid sich bildet. Da die flüssige Säure, das Nitril und das Amid optisch activ, die feste Säure inactiv ist, so hat Verfasser die Frage zu entscheiden versucht, ob die feste Säure eine racemische Form sei. Die entsprechenden Versuche gaben kein positives Resultat. *Tr.*

A. Béhal. Ueber die Campholensäurederivate [3]). — Verfasser betont zunächst, dafs in verschiedenen Punkten sich seine Angaben über obige Körper mit denjenigen von Tiemann decken. Während allerdings Tiemann behauptet, dafs Salzsäure ohne Einwirkung auf Campheroxim sei, hat Verfasser gerade auf diesem Wege eine Umsetzung erzielt und das Nitril erhalten. Tiemann ist ferner der Ansicht, dafs die Bildung von Campholen bei der

[1]) Compt. rend. 120, 927—930. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 834—841; vgl. die vorangehenden Referate. — [3]) Compt. rend. 120, 1167—1170.

Zersetzung der Campholensäure in Gegenwart von Spuren von Natrium nicht von letzterem bedingt sei, sondern nur von der Anwesenheit des Campholenlactons herrühre. Verfasser beweist hiergegen, daſs er unter den genannten Bedingungen an 90 bis 100 Proc. der theoretischen Ausbeute an Campholen erhalten habe und daſs die angewandte Säure kein Lacton enthielt. Auch destilliren die Campholenlactone unzersetzt bei gewöhnlichem Drucke. Den Vorwurf Tiemann's, daſs Verfasser das Campholenlacton nicht rein, sondern wahrscheinlich amidhaltig unter den Händen gehabt habe, widerlegt Verfasser, indem er zunächst anführt, daſs zwei verschiedene Lactone existiren, die zu Oxysäuren führen, deren Schmelzpunkte in Folge von Lactonbildung je nach der Art des Erhitzens natürlich schwanken können, wodurch sich Differenzen zwischen den Beobachtungen des Verfassers und Tiemann's erklären lassen. Zum Schluſs wendet sich Verfasser gegen die von Tiemann aufgestellten Constitutionsformeln für active und inactive Campholensäure, indem er darauf hinweist, daſs diese beiden Formeln der Behauptung Tiemann's widersprächen, daſs beide Säuren nämlich dasselbe Lacton liefern. *Tr.*

A. Béhal. Oxydation der inactiven Campholensäure [1]. — Oxydirt man inactive Campholensäure, indem man sie mit Salpetersäure (1,27) längere Zeit auf dem Sandbade am Rückfluſskühler erhitzt, so erhält man ein Säuregemisch, das aus einer dreibasischen Säure, $C_9H_{14}O_6$, die mit Hydroxycamphoronsäure identisch ist, sowie aus zwei zweibasischen Säuren, $C_7H_{12}O_4$ und $C_6H_{10}O_4$, und einer einbasischen Säure, der Isobuttersäure, besteht. Wird das Säuregemisch in absolut alkoholischer Lösung mit HCl-Gas gesättigt, so wird die Isobuttersäure vollständig esterificirt, die zweibasischen Säuren werden zum Theil in neutrale, zum Theil in saure Aether verwandelt, während die dreibasische Säure nicht esterificirt wird. Die dreibasische Säure ist identisch mit der *Hydroxycamphoronsäure*, schmilzt bei 167 bis 168° und ist sehr wenig in Benzol löslich. Die Säure von der Formel $C_7H_{12}O_4$ schmilzt bei 83,5°, liefert ein Calciumsalz, $C_7H_{10}O_4Ca + 3H_2O$, und giebt beim Erhitzen für sich allein ein bei 270° siedendes und bei 38,5° schmelzendes Anhydrid. Letzteres Anhydrid giebt in Alkohol mit Anilin den Körper $C_6H_{11}O_2.CO.NHC_6H_5$ vom Schmelzp. 146°, der bei der Destillation unter Wasserverlust in die Verbindung $C_5H_{10}(CO)_2N.C_6H_5$ vom Schmelzp. 121,5° übergeht. Die Säure $C_6H_{10}O_4$ schmilzt bei 144°; ihr An-

[1]) Compt. rend. **121**, 213—216.

hydrid siedet bei 220°, ihr Anilinderivat schmilzt bei 185° und das daraus durch Wasserabspaltung entstehende Phenylimidderivat bei 86°. *Tr.*

A. Béhal. Constitution der sauren Producte bei der Oxydation der inactiven Campholensäure [1]). — In einer früheren Mittheilung [2]) hat Verfasser gezeigt, dafs bei der Oxydation der Campholensäure mittelst Salpetersäure neben Hydroxycamphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, und Isobuttersäure noch zwei weitere zweibasische Säuren von den Formeln $C_6H_{10}O_4$ und $C_7H_{12}O_4$ gebildet werden. Die Säure $C_6H_{10}O_4$ ist, wie nun Verfasser durch eine Reihe von Derivaten dargethan hat, eine *asymmetrische Dimethylbernsteinsäure*, $COOH.C(CH_3)_2.CH_2.COOH$. Die zweite Säure, $C_7H_{12}O_4$, kann entweder eine Trimethylbernsteinsäure oder eine von den beiden Dimethylglutarsäuren, $COOH.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2$ $:COOH$ oder $COOH:CH_2.C(CH_3)_2CH_2.COOH$, sein. Da die Eigenschaften nicht mit denen der Trimethylbernsteinsäure, die bereits bekannt ist, übereinstimmen, so ist nur noch die Frage zu entscheiden, mit welcher von den beiden *Dimethylglutarsäuren* die Säure $C_7H_{12}O_4$ identisch ist, eine Frage, die experimentell noch entschieden werden mufs. Zum Schlufs wahrt sich Verfasser Tiemann gegenüber, der gleichfalls dasselbe Thema bearbeitet hat, das Prioritätsrecht. *Tr.*

A. Béhal und Blaise. Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Campholensäure [3]). — Läfst man auf inactive Campholensäure NO_2 einwirken, so färben sich die Krystalle blau und schmelzen hierauf zu einer dicken, blauen Flüssigkeit. Bindet man 1 Mol. NO_2 und behandelt dann die blaue Flüssigkeit mit einer gesättigten Kaliumbicarbonatlösung, so hinterbleibt ein blaues, bald festwerdendes Oel, das, aus dem doppelten Gewicht Alkohol (80°) umkrystallisirt, dünne Blätter von der Formel $C_{10}H_{15}NO_3$ liefert, die bei 134,5° schmelzen und in ihrer blauen Farbe dem Kupfersulfat analog sind. Die Verbindung ist neutral und tritt in zwei Modificationen auf, die Verfasser als *Cöruleonitrosocampholenolid* und als *Leukonitrosocampholenolid* bezeichnen. Die letztere Modification erhält man leicht, indem man eine alkoholische Lösung der blauen Modification zwei oder drei Tage dem diffusen Lichte aussetzt. Es setzt sich dann nach und nach ein weifses Pulver ab, die weifse Modification, die in kaltem Alkohol unlöslich ist. Unter dem Einflusse der Wärme geht die weifse

---

[1]) Compt. rend. 121, 465—468. — [2]) Vgl. das vorstehende Referat. — [3]) Compt. rend. 121, 256—259.

in die blaue Modification über. Wird das Cöruleonitrosocampholenolid vorsichtig mit alkoholischem Kali behandelt, so entsteht ein rother Körper, der durch Natriumamalgam entfärbt wird. Erhitzt man Cöruleonitrosocampholenolid mit Zinn und Essigsäure zum Sieden, so entstehen zwei Producte, ein ungesättigtes, bei 31,5° schmelzendes Lacton und das Acetat eines Amins (Schmelzp. 97°). Die *Nitrocampholensäure* erhält man, wenn NO_2 im Ueberschufs auf Campholensäure einwirkt. Die Säure entspricht der Formel $C_{10}H_{15}NO_4$ und schmilzt bei 175°. Dieser mit dem Namen Nitrocampholensäure von Kachler, Spitzer u. s. w. bezeichnete Körper besitzt nicht die Function einer Säure, es schlagen daher Verfasser den Namen *Nitrocampholenolid* vor. Kocht man das Nitrocampholenolid mit Kaliumbicarbonat, so entsteht ein *Didehydrocampholenolid*, $C_{10}H_{14}O_2$. Krystalle vom Schmelzp. 31,5° und Siedep. 193° bei 17 mm. Löst man Didehydrocampholenolid in der Hitze in Aetzalkalien und äthert dann die angesäuerte Flüssigkeit aus, so erhält man eine *Dihydroketocampholensäure*, $C_{10}H_{16}O_3$. Zum Schlufs geben Verfasser noch für die einzelnen Verbindungen die Constitutionsformeln. *Tr.*

Berthelot und Rivals. Ueber die Lactone oder Olide der Campholensäuren [1]). — Das inactive Lacton, $C_{10}H_{16}O_2$, vom Schmelzp. 30°, besitzt die Bildungswärme + 143,8 Cal., das rechtsdrehende Lacton die Bildungswärme + 140,9 Cal. Die krystallisirte Campholensäure hat die Bildungswärme + 129,1 Cal., die flüssige Säure + 131,7 Cal. *Tr.*

Berthelot. Ueber die Lösungs- und Neutralisationswärmen der Campholensäuren [2]). — Bei der flüssigen wie bei der festen Säure ergab sich die Neutralisationswärme zu 13,2 Cal. Die Lösungswärme der flüssigen Säure ist sehr schwach, bei der krystallisirten Säure betrug sie — 3,3 Cal. für ein Molekül. Für die Campholensäure liefs sich die Neutralisationswärme nicht genau ermitteln, die Lösungswärme betrug für ein Molekül + 10,0 Cal. *Tr.*

Thierische und pflanzliche Fette, Wachsarten.

Fette, Wollfett. — Julius Altschul. Ueber die Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte Fettkörper [3]). — Die Frage der Einwirkung von Schwefel auf Fette und Oele ist bisher noch

[1]) Compt. rend. 120, 1390—1391. — [2]) Daselbst, S. 1392. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 535—542.

wenig eingehend untersucht worden. Die Derivate gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffreihen verhalten sich in dieser Beziehung höchst verschieden. So wird z. B. eine gesättigte Fettsäure, wie Stearinsäure, bei längerem Erhitzen mit Schwefel auf eine den Schmelzpunkt desselben nur unbedeutend übersteigende Temperatur nur wenig von demselben angegriffen; erst bei etwa 200° tritt eine Einwirkung ein, wobei gleichzeitig die Schwefelwasserstoffentwickelung beginnt, so dafs dabei lediglich Substitutionsproducte entstehen. Dagegen nehmen ungesättigte Fettkörper, wie Oelsäure, Leinöl, Mohnöl, Ricinusöl, Rüböl, Cottonöl, Thran u. s. w., bei Temperaturen zwischen 120 und 160° ohne Schwefelwasserstoffentwickelung Schwefel auf, der durch Abkühlen oder Lösungsmittel nicht mehr abgeschieden wird. Durch Verseifung der Schwefelungsproducte der Fettsäuren wie der Fette gelangt man zu Salzen von echten Schwefelfettsäuren. Danach kann bei der Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte Fettkörper Substitution bei niederer Temperatur (120 bis 160°) nur in untergeordnetem Mafse stattfinden, und sind die dabei entstehenden Producte als Additionsproducte anzusprechen, wobei die Wirkung des Schwefels analog der von Sauerstoff und Halogenen auf ungesättigte Körper anzunehmen ist. Der Verseifungsprocefs der Schwefeladditionsproducte hängt ganz von der dabei eingehaltenen Temperatur ab. Bei höherer Temperatur, wie z. B. bei der Einwirkung von siedender alkoholischer Kalilauge auf bei niederer Temperatur geschwefeltes Rüböl (Henriques), entstehen unter Eliminirung von Schwefel schwefelarme bezw. schwefelfreie Fettsäuren, bei gewöhnlicher Temperatur aber erhält man die vom Verfasser als *Thiosapole* bezeichneten Schwefelseifen[1]), bei der Oelsäure z. B. nach der Gleichung: $C_{18}H_{34}O_2 + S = C_{18}H_{34}SO_2 . C_{18}H_{34}SO_2 + NaOH = C_{18}H_{33}SO_2Na + H_2O$. Zur technischen Darstellung eignet sich besser als die Verseifung der Fettsäuren die der entsprechenden geschwefelten Fette, wobei man bei den Fetten, die an und für sich der kalten Verseifung nicht fähig sind, dieselbe durch Zusatz von Cocosöl ermöglicht. Eine nach diesem Princip hergestellte Seife mit addirend gebundenem Schwefel kommt unter dem Namen „Riedel's patentirte Schwefelseife" in den Handel. Dieses Product ist frei von Aetz- und Schwefelalkali; die aus demselben abgeschiedenen und getrockneten Fettsäuren entwickeln beim Erhitzen auf 180 bis 200° Ströme von Schwefelwasserstoff, indem jetzt erst der Schwefel zur Substitution gelangt. Im Weiteren

[1]) Vgl. D. R.-P. Nr. 71190 von J. D. Riedel.

weist Verfasser auf die Analogie der Schwefelbindung mit der Fähigkeit der Sauerstoffaufnahme der Oele hin. Besonders hervorzuheben und von technischem Interesse ist, dafs die Schwefelöle, wie die oxydirten Oele mit geringerer Chlorschwefelmenge als die Rohöle, feste, den aus den Rohölen gewonnenen Factis vollkommen gleiche Condensationsproducte liefern, und dafs die Abnahme des Chlorschwefelverbrauches am bedeutendsten bei den Oelen war, die nach Livache leicht und viel Sauerstoff aufnehmen, wie Leinöl, Mohnöl, Thran und Cottonöl. Bei Rüböl und Ricinusöl wurde durch die Schwefelbehandlung eine weniger erhebliche Verringerung des Chlorschwefelverbrauches erzielt. Die Identität der auf verschiedenen Wegen aus Rohölen, oxydirten bezw. geschwefelten Rohölen erzielten Factis wurde durch eine Vergleichung der Löslichkeit der aus Cottonölen bereiteten Surrogate in Schwefelkohlenstoff bestätigt. Zum Schlufs weist Verfasser darauf hin, dafs bei der Einwirkung von Schwefel auf die Fette neben der Addition desselben eine Structurveränderung je nach der Temperatur vor sich geht, die in einer Verkettung der Fettmoleküle durch Schwefel bestehen kann und die näherer Aufklärung noch bedarf. *Rh.*

Rob. Henriques. Ueber die Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte Fettkörper[1]. — Unter Bestätigung der von Altschul[2] erzielten Resultate glaubt Verfasser aber doch, dafs bei Einwirkung von Schwefel auf die fetten Oele selbst bei niederer Temperatur Substitutionsprocesse in geringerem Mafse auftreten, und dafs andererseits auch in den braunen Factis ein nicht unerheblicher, vielleicht sogar der gröfste Theil des Schwefels sich angelagert hat und nicht durch Substitution eingetreten ist. Wenn die aus den braunen Factis durch Verseifen bei höheren Temperaturen erhaltenen Schwefelfettsäuren hohe Jodzahlen ergeben haben, so folgt daraus noch nicht die Richtigkeit der Auffassung von Altschul, da auch analog, wie bei den weifsen Factis, ungesättigte Schwefelverbindungen die Ursache davon sein können. Bei der Einwirkung von Schwefel auf Rüböl entweichen, entgegen Altschul, während der ganzen Einwirkungsdauer ziemlich erhebliche Mengen von Schwefelwasserstoff, so dafs danach auch bei niederer Temperatur Substitutionprocesse stattfinden. Im Uebrigen bestätigt Verfasser die Beobachtungen Altschul's, empfiehlt aber behufs der Verseifung in der Kälte

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 691—692. — [2] Vgl. das vorangehende Referat.

statt in der von diesem angegebenen Weise das geschwefelte Oel in Petroläther zu lösen und mit mäfsig starker (4- bis 6 proc.) alkoholischer Natronlauge zwölf Stunden in der Kälte stehen zu lassen. Verfasser verseifte nun zum Vergleich ein durch Erhitzen mit Schwefel auf 130 bis 135° geschwefeltes Rüböl, käuflichen Schwefelbalsam (oleum lini sulf.) und einen braunen Factis einmal in der Wärme, sodann in der Kälte und bestimmte dann in den nach dem Ansäuern erhaltenen Fettsäuren den Schwefel. In allen Fällen war der Schwefelgehalt der kalt verseiften Fettsäuren etwas höher als der der warm verseiften, dagegen immerhin nicht unbeträchtlich niedriger als in dem ursprünglichen Oel (trotz der Abspaltung des Glycerinrestes), ein Beweis dafür, dafs in diesem entweder freier, nur gelöster und nicht gebundener Schwefel vorhanden sein mufs — was beim Factis jedenfalls nicht der Fall —, oder dafs auch die kalte Verseifung nicht ganz ohne Abspaltung von Schwefel als Schwefelwasserstoff verläuft. *Rh.*

Frank Boulton Aspinall in Lee, Richard William Hoar in Limehouse und George Henry Wise in Hull, England. Verfahren der Reinigung von Oelen und Fetten mit Hülfe des elektrischen Stromes. D. R.-P. Nr. 80935[1]). — Die Oele oder Fette werden mit Kochsalzlösung oder verdünnter Schwefelsäure emulgirt und dadurch leitend gemacht. Das Gemisch wird durch ein Diaphragma von der den positiven Pol aufnehmenden Salz- oder Säurelösung getrennt; dadurch wird das Chlor, bezw. das Säureion aufser jeder Berührung mit dem Oel gehalten, so dafs nur der Wasserstoff als reinigendes Mittel wirkt. *Smdt.*

Emil Jahr und Bernhard Münsberg in Berlin. Verfahren zur Herstellung von leicht resorbirbaren Speisefetten. D. R.-P. Nr. 84236[2]). — Ein auf 70° erhitztes Fett wird mit einer auf 70° erwärmten Lösung von Lävulose versetzt; die Mischung wird bis zum Erkalten gerührt. Die Masse liefert mit Wasser über 14° Emulsionen. *Smdt.*

Motard u. Co. in Sternfeld bei Spandau. Verfahren zur Nutzbarmachung der Rückstände der Fettdestillation. D. R.-P. Nr. 81729[3]). — Die Rückstände werden mit 4 bis 12 Proc. Schwefelsäure oder Salpetersäure bei 240 bis 250° oxydirt und stellen dann einen gummiartigen Körper (Motard's Pechgummi) dar, welcher mit Sand als Anstrich für Dachflächen benutzt werden soll. *Smdt.*

---

[1]) Patentbl. 16, 430. — [2]) Daselbst, S. 907. — [3]) Daselbst, S. 560.

H. Beckurts und F. Oelze. Zur Kenntnifs des Hirschtalgs[1]. — Hirschtalg unterscheidet sich wesentlich von Rinder- und Hammeltalg, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

	Schmelzpunkte	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt der abgeschied. Fettsäuren	Jodzahl	Refraction bei 40° C.
Hirschtalg	49 bis 49,5°	48°	49,5°	19,8 bis 21,0	44,5 Scalentheile im Zeifs'schen Refractometer
Rindertalg	43 „ 44,5°	37°	44,5 bis 46°	38	45
Hammeltalg	44 „ 44,5°	32 bis 36°	45 „ 47°	36	46

Die Talgarten besitzen demnach bei annähernd gleicher Refraction ein sehr verschiedenes Jodadditionsvermögen. *Rh.*

L. Darmstädter und J. Lifschütz. Beiträge zur Kenntnifs der Zusammensetzung des Wollfettes[2]. — Die alkalische Lösung von der theilweisen Verseifung des Wollfettes wurde bis zum dicken Brei eingedampft und mit verdünntem Alkohol aufgenommen, wobei ein grofser Theil der braunen Masse in Lösung geht. Der zurückbleibende krystallinische abfiltrirte Rückstand wurde, nach dem Waschen mit Alkohol, mit Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure gekocht und die sich abscheidende krümelige graue Masse mit Aether sechs- bis achtmal durchgeschüttelt. Der in Aether unlösliche Theil bildet nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol ein weifses, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, Aether, Mineralsäuren und Alkalien (in conc. H_2SO_4 löst es sich beim Erwärmen mit hellgelber Farbe). Aus wässerigem Alkohol krystallisirt der Körper mit $^1/_2$ Mol. H_2O, aus Eisessig oder Acetanhydrid in kleinen Nadeln. Die durch zweistündiges Schmelzen bei 110° wasserfrei erhaltene Substanz entspricht der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$, erscheint danach und nach seiner Bromadditionsfähigkeit, Acetylirbarkeit u. s. w. als ein Alkohol der ungesättigten Reihe $C_nH_{2n}O$, Schmelzp. 105 bis 109°, Erstarrungsp. 105 bis 101°. Aus der ätherischen Lösung wurden nach dem Abdestilliren des Aethers und Umkrystallisiren aus Alkohol kleine sternförmig zusammengefügte Nadeln der Zusammensetzung $C_{11}H_{22}O$ erhalten, die bei 82 bis 87° schmelzen und bei 83 bis 80° erstarren. Verfasser halten diesen Körper für den nächsten Homologen des vorher

[1]) Arch. Pharm. 233, 429—430. — [2]) Ber. 28, 3133—3135.

beschriebenen Alkohols $C_{10}H_{20}O$, an den sich dann der von Marchetti [1]) beschriebene Lanolinalkohol $C_{12}H_{24}O$ als das folgende homologe Glied der Alkoholreihe $C_nH_{2n}O$ schliefsen würde. Die Ausbeute an den beiden Alkoholen $C_{10}H_{20}O$ und $C_{11}H_{22}O$ beträgt 2,5 bis 3 Proc. vom Wollfett. *Rh.*

W. Busse in Göttingen. Reinigung von Wollfett mittelst Essigester. D. R.-P. Nr. 79131 [2]). — Essigäther wirkt im Verein mit Wasser auf ein Gemenge von fettsaurem Alkali und neutralem Wollfett in der Weise ein, dafs sich zwei klare Flüssigkeitsschichten bilden, von denen die obere aus einer essigätherischen Fettlösung, die untere aus einer wässerigen Seifenlösung besteht. Die essigätherische Lösung wird wiederholt mit verdünntem Alkali und Wasser gewaschen und dann destillirt. *Smdt.*

Martin Ekenberg und Lars Montén in Stockholm. Verfahren zur Abscheidung der im Wollfett vorkommenden Fettkörper verschiedenen Schmelzpunktes. D. R.-P. Nr. 81552 [3]). — Wollfett wird geschmolzen und in Formen langsam auf 35° abgekühlt; die entstehenden dünnen Kuchen werden bei 30 bis 35° geprefst oder centrifugirt. Derselbe Procefs wird bei 40 bis 45° wiederholt. Die erhaltenen Fettkörper sind: *Cholaïn* (Schmelzp. 25 bis 29°), *Cholepalmin* (Schmelzp. 37 bis 38°), *Cholecerin*, ein wachsähnlicher, hell gelbgrüner bis weifser Fettkörper, der bei 49 bis 55° schmilzt und als Wachssurrogat verwendet werden kann. Cholepalmin giebt bei der Verseifung Fettsäuren und eignet sich zur Kerzenfabrikation; Cholaïn ist ein gutes Maschinenfett. *Smdt.*

Milch, Butter, Käse. — J. Winter. Constanz des Erstarrungspunktes einiger Flüssigkeiten des Organismus. Anwendung auf die Analyse der Milch [4]). — Aus seinen Versuchen folgert Verfasser, dafs das Blutserum und die Milch äquimolekulare Flüssigkeiten sind, und dafs ihre molekulare Concentration bei den verschiedenen untersuchten Thierarten dieselbe ist. Die bemerkenswerthe Constanz der Erstarrungstemperatur der Milch kann nun nach Verfasser als einfache sichere Controle ihrer Reinheit, ihres Nährwerths u. s. w. dienen. Spontane Veränderung der Milch erniedrigt, Zusatz von Wasser erhöht ihren Erstarrungspunkt. In der folgenden, die Resultate der Versuche des Verfassers wiedergebenden Tabelle bezeichnet Δ die beobachtete Erniedrigung des Erstarrungspunktes, *n* die Anzahl der für 100 g Wasser berechneten Grammmoleküle:

---

[1]) Gazz. chim. ital. 25, I, 42; JB. f. 1894, S. 779. — [2]) Patentbl. 16, 135. — [3]) Daselbst, S. 484. — [4]) Compt. rend. 121, 696—698.

	Δ Grade	n		Δ Grade	n
Kuhmilch	0,55	0,0297	Kuhmilch . . .	0,55	0,0297
"	0,57	0,0308	" . . .	0,55	0,0297
"	0,57	0,0308	" . . .	0,55	0,0297
"	0,56	0,0302	" . . .	0,55	0,0297
"	0,56	0,0302	Ziegenmilch . .	0,57	0,0308
"	0,55	0,0297	Frauenmilch . .	0,55	0,0297
"	0,55	0,0297	" . .	0,55	0,0297
"	0,55	0,0297	" . .	0,55	0,0297

Die untersuchten Proben Kuhmilch stammten aus verschiedenen Gegenden Frankreichs. Die geprüften Proben Serum (Hunde-, Kaninchen-, Pferde-, Rinder-, Antidiphtherieserum) bewegten sich in denselben Grenzen und sollen weitere Mittheilungen folgen. *Rh.*

J. Winter. Erstarrungstemperatur der Flüssigkeiten des Organismus. Anwendung zur Milchanalyse[1]). — In Ergänzung der früheren Mittheilungen[2]) weist Verfasser darauf hin, dafs die Sterilisation der Milch den normalen Erstarrungspunkt anscheinend nicht beeinflufst. Unter der Annahme, dafs Zusatz von Wasser proportional der Differenz der beobachteten Erniedrigung ist, würde $\frac{a - \Delta}{a}$ [a = die normale Erniedrigung (0,55) und Δ die beobachtete Erniedrigung] unmittelbar den Procentgehalt angeben. Allgemeiner ergiebt sich nach Raoult, wenn n die Zahl der Moleküle im Gewicht g Wasser und K eine Constante, $a = K\frac{n}{g}$; sei g der Einfachheit halber = 100 gesetzt, so ist $100a = Kn$; andererseits findet sich in der zu untersuchenden, verdächtigten Milch dieselbe Zahl der Moleküle im Gewicht $100 + x$ Wasser, man hat also in dieser Probe $100a = \Delta(100 + x)$ oder $x = \frac{100(a - \Delta)}{\Delta}$, x ist das im Ueberschufs in dem Volumen der verdächtigen Milch enthaltene Wasser, das Volumen ist gleich $\frac{100 + x + R}{D}$, wo R der feste Rückstand und D das specifische Gewicht bedeutet. Verallgemeinert auf ein beliebiges Volumen V ist die Gewichtsmenge von Wasser:

$$E = VD \cdot \frac{100(a - \Delta)}{100a + \Delta R}.$$

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 1101—1107. — [2]) Compt. rend. 121, 696; vgl. das vorangehende Referat.

Setzt man $100a = Q = 55$, so hat man:

$$(I)\ E = VD \cdot \frac{Q - 100\Delta}{Q + \Delta R}.$$

Hält man nun die Gewichtsmenge und das entsprechende Volumen nicht weiter aus einander, d. h. setzt man $D = 1$ und $R = 0$, so wird:

$$E = V\frac{Q - 100\Delta}{Q} \quad \text{oder} \quad (II)\ E = V\frac{a - \Delta}{a}.$$

Verfasser hat nach den Gleichungen I bezw. II in mit destillirtem Wasser verdünnten Milchproben den Wasserzusatz berechnet und besonders bei geringerer Verdünnung zureichende Resultate erhalten. Pariser Handelsmilch zeigte durchweg einen Gehalt von einem Fünftel bis zu einem Zehntel an Wasser. *Rh.*

H. Droop Richmond. Notiz über Recknagel's Phänomen[1]). — Recknagel fand, was von anderen Forschern bestätigt wurde, dafs das specifische Gewicht der Milch direct nach dem Melken niedriger ist als später, und zwar erhöht sich nach Vieth[2]) dasselbe in 24 Stunden im Mittel um etwa 0,0013. Dafs diese Erscheinung nicht durch das Vorhandensein von Luftblasen in der frischen Milch zu erklären ist, folgt daraus, dafs solche auch bei starker mikroskopischer Vergröfserung eine Stunde nach dem Melken nicht nachweisbar waren. Dafs an dieser Erhöhung des specifischen Gewichtes der Milch nicht eine Umwandlung des zuerst wasserfreien Milchzuckers in ein Hydrat schuld ist, ergiebt sich daraus, dafs das Drehungsvermögen des Milchzuckers der Milch sich beim Stehen nicht ändert. Da fettreiche Milch die gleiche Erhöhung des specifischen Gewichtes zeigt, wie fettarme, ist auch die Annahme hinfällig, dafs die Fettkügelchen lange die Körpertemperatur beibehalten und sich erst sehr langsam beim Abkühlen contrahiren. Viel mehr scheint Recknagel's Erklärung berechtigt, dafs eine Veränderung im Caseïn eintritt, ähnlich der des Fibrins, und dafs diese durch ein Enzym veranlafst wird, dessen Wirkung durch Salicylsäure verhindert wird. Denn das Steigen des specifischen Gewichtes der Milch wird anscheinend durch Salicylsäure gehemmt. *Rh.*

E. Gutzeit. Ueber Aenderungen in der physikalischen Beschaffenheit der Milch unter Einwirkung von Labflüssigkeit vor Eintritt der Gerinnung[3]). — Das specifische Gewicht der Milch ändert sich nicht unter dem Einflusse von Lab, solange keine

[1]) Analyst 20, 1—3. — [2]) Daselbst 14, 69; vgl. auch JB. f. 1889, S. 2745 ff. — [3]) Milchzeit. 24, 745—746; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 268.

Scheidung in Bruch und Molken eingetreten, dagegen beginnt sofort nach dem Zusatze von Lab zur Milch die Viscosität zu wachsen. Werden Labflüssigkeit und Temperatur so gewählt, dafs die Gerinnungsdauer dieselbe bleibt, so verhält sich die Zunahme der Viscosität derart, dafs sie unter dem Einflusse starker Lablösung sofort sehr merklich, aber im weiteren Verlaufe des Processes verhältnifsmäfsig weniger beschleunigt ist, unter dem Einflusse stark verdünnter Labflüssigkeit Anfangs wenig beträchtlich ist, um dann aber rapid zu steigen. *Ld.*

Ernst Gutzeit. Die Schwankungen der mittleren Gröfse der Fettkügelchen in der Kuhmilch nach Lactation, Fütterung und Rasse, sowie über den physikalischen und chemischen Unterschied der gröfsten und kleinsten Fettkügelchen [1]). — Verfasser zieht aus seinen umfangreichen Untersuchungen folgende Hauptschlufsfolgerungen: Die durchschnittliche Gröfse der Fettkügelchen in der Milch einzelner Kühe ist abhängig von äufseren Verhältnissen aller Art, von dem Stadium der Lactation und von der Rasse. Von den äufseren Verhältnissen, wie Fütterung, Aufenthaltsort und Witterung, hängt die durchschnittliche Gröfse der Fettkügelchen derart ab, dafs ein plötzlicher Wechsel derselben Schwankungen um einen mittleren Werth hervorrufen kann. Eine specifische Einwirkung, d. h. eine einseitige Erhöhung oder Erniedrigung der durchschnittlichen Gröfse durch irgend eines dieser Verhältnisse findet nicht statt. Vom Stadium der Lactationsperiode ist die durchschnittliche Gröfse der Fettkügelchen abhängig in der Art, dafs während derselben ein Absteigen von den gröfsten zu den kleinsten Werthen erfolgt. Der Einflufs der Rasse schliefslich auf die durchschnittliche Gröfse der Fettkügelchen kommt dann zum Ausdruck, dafs das Mittel aus den während der ganzen Lactationsperiode erhaltenen Werthen eine Zahl darstellt, die bei Kühen derselben Rasse dieselbe, nur um einen minimalen Betrag schwankende Gröfse aufweist. Die Zählung der Fettkügelchen geschah nach Babcock [2]) in wenig modificirter Weise derart, dafs dieselben bei etwa 400 facher Vergröfserung nach dem Aufrahmen in Capillaren von 0,1 mm Durchmesser gezählt wurden. Verfasser führt die Berechnung an einem Beispiele durch. Es ergab sich dabei, dafs der mittlere Werth für das durchschnittliche Volumen der Fettkügelchen bei den Kühen derselben Rasseheerde trotz verschiedenster Individualität eine nur sehr wenig variirende

---

[1]) Landw. Jahrb. 24, 539—668. — [2]) A study of the fat globules of milk. Fourth Ann. Rep. N. Y. Agr. Exp. St. Geneva 1886, S. 226—275.

Gröfse darstellt. Der mittlere Durchmesser war bei Jersey-Rasse 3,50 μ (4,21 bis 2,81), bei Angler 2,92 (3,6 bis 2,36), bei Shorthorn 2,76, bei Montaroner 2,62 (3,87 bis 2,0), bei Holländer 2,58 (3,47 bis 1,99) und bei Breitenburger-Rasse 2,46 (3,29 bis 1,99). In homogener Milch, d. h. in dem Gemelke einer Kuh, zeigten die Fettkügelchen aller Gröfsenordnungen chemisch wie physikalisch ganz dieselbe Beschaffenheit ohne irgend einen Unterschied. *Rh.*

P. Cazeneuve und E. Haddon. Ueber die Ursachen der Färbung und der Coagulirung der Milch durch die Hitze; Bildung von Ameisensäure auf Kosten der Lactose [1]. — Beim Erhitzen auf dem Wasserbade wird Milch in 10 bis 15 Stunden, beim Kochen schneller gelb und coagulirt. Bei 130° treten Färbung und Coagulation schon in einer Stunde ein. Die Coagulation geschieht, sobald die Färbung der Milch eine gewisse Stärke erreicht hat. Aus ihren systematischen Untersuchungen, den Zusammenhang zwischen Farbe und Coagulation aufzuklären, folgern Verfasser: 1. Das Gelbwerden der Milch ist einer Oxydation der Lactose in Gegenwart der Alkalisalze der Milch zuzuschreiben. 2. Bei dieser Oxydation bildet die Lactose Säuren, unter denen leicht nachweisbar die Ameisensäure, die die Coagulation bewirkt. 3. Das coagulirte Caseïn wird hierbei nicht verändert, sondern nur durch braune Körper, die auf Kosten der Lactose entstehen, gelb gefärbt. *Rh.*

Augusto Pizzi. Untersuchungen über die Entstehung der Glyceride flüchtiger Fettsäuren im Fett der Milch [2]. — In Fortsetzung früherer Versuche findet Verfasser die Wollny'sche Zahl für das Fett des Euters einer Kuh, die gerade keine Milch secernirt, zu 0,66 bis 0,77, während dieselbe Zahl für ein solches Fett nach einer künstlichen Verdauung 5,17 beträgt. Die künstliche Verdauung wirkt danach unter Bildung der Glyceride flüchtiger Fettsäuren. — Für das Colostrum sogleich nach der Geburt ist die Wollny'sche Zahl klein, sie steigt rasch, um in wenigen Tagen ein Maximum zu erreichen und dann wieder auf die Normalzahl zu fallen. Die Art der Ernährung — Pflanzenkost bezw. Fleisch — war auf die Wollny'sche Zahl kaum von Einflufs, wie Versuche mit einer Hündin zeigten, jedenfalls weit weniger als Rasse und Art. — Der Gehalt an flüchtigen Säuren erwies sich als gröfser bei frischen Kräutern als bei den getrockneten, in Heu verwandelten. *Rh.*

---

[1] Compt. rend. **120**, 1272—1273; J. Pharm. Chim. [6] 2, 54—57; Bull. soc. chim. [3] **13**, 737—740. — [2] Staz. sperim. agrar. ital. **28**, 530—541.

L. Vaudin. Ueber den phosphorsauren Kalk der Milch[1]). — Die Gegenwart von Citronensäure in der Milch beweist Verfasser durch Ausfällen derselben aus den Molken als Bleisalz, Zersetzen desselben mittelst Schwefelwasserstoffs und Identificiren der in Aether aufgenommenen Säure durch ihren Schmelzpunkt, ihre Zusammensetzung, die ihrer Salze und durch Einwirkung ihrer Lösung auf das polarisirte Licht. Zwischen dem Gehalt der Milch an Citronensäure und an Phosphaten besteht ein constantes Verhältnifs. Erhitzt man frische, bei etwa 0° durch eine poröse Röhre filtrirte Milch, so scheidet sich basisch phosphorsaurer Kalk ab, der beim Abkühlen und bei gleichzeitigem Durchschütteln der Flüssigkeit sich wieder auflöst. Die in der Milch als Alkalicitrat enthaltene Citronensäure bedingt im Verein mit der vorhandenen Lactose die Lösung des Kalkphosphats in der Milch. Alle Umstände, die das molekulare Gleichgewicht der in der Milch gelösten Salze zu verändern oder zu zerstören vermögen, bewirken eine Fällung des Tricalciumphosphats und die des überschüssigen Kalks als Citrat. *Rh.*

Gustav Gärtner in Wien. Verfahren zur Verminderung des Caseïngehaltes von Milch unter gleichzeitiger Regelung des Fettgehaltes. D. R.-P. Nr. 82510[2]). — Die Milch wird so weit verdünnt, dafs sie sich in ihrem Caseïngehalt der Frauenmilch nähert und dann centrifugirt. Das caseïnarme Endproduct verläfst die Centrifuge mit einem der Frauenmilch entsprechenden Fettgehalt. *Smdt.*

Ed. von Freudenreich. Beitrag zur Kenntnifs der Ursachen des bitteren Käses und der bitteren Milch[3]). — Das Auftreten eines bitteren Geschmackes in Milch und Käse ist auf die Bildung von Bitterstoffen durch Bacterien zurückzuführen, hängt aber anscheinend von sehr verschiedenen Gährungsprocessen, nicht aber von bestimmten Bacteriengruppen ab. Der häufig zu beobachtende bittere Geschmack gekochter und dann gestandener Milch wird meist durch die gegen Hitze widerstandsfähigen Heu- oder Kartoffelpilze (Tyrothrix) verursacht. In roher Milch können aber diese Bacterien wegen der bald auftretenden Säure nicht gedeihen; auch hat man im spontan bitter gewordenen Rahm und Käse bisher unbekannte, Milch und Käse bitter machende Organismen gefunden. Aus dem Käse isolirte Verfasser einen Micrococcus casei amari, der in der Milch zunächst Milchsäure

[1]) Compt. rend. 120, 785—787. — [2]) Patentbl. 16, 643. — [3]) Milchzeit. 24, 72; Ref.: Biederm. Centr. 24, 717.

erzeugt; bei 37° C. ist die Milch nach etwa 24 Stunden geronnen und tritt alsdann der bittere Geschmack auf. So wurde einer Menge Milch (10 Liter) vor dem Verkäsen eine Bouilloncultur (100 bis 180 ccm), in der nie ein bitterer Geschmack auftritt, zugesetzt und schon nach wenigen Tagen zeigte der Käse einen deutlich bitteren Geschmack. Der aus dem Rahm isolirte Bacillus liquefaciens lactis amari bringt auch zunächst die Milch zum Gerinnen, aber ohne Säurebildung, und ertheilt ihr dann einen stark bitteren Geschmack. Beide Bacterien werden durch Erhitzen auf 70 bezw. 55° C., sowie durch Sublimat- und Carbolsäurelösung leicht getödtet. *Rh.*

Gustav Kabrhel. Zur Frage der Stellung des Caseïns bei der Milchsäuregährung [1]). — In seiner Arbeit: „Ueber die Beziehungen der Phosphate und des Caseïns zur Milchsäuregährung“ [2]) hat Timpe die Ansicht des Verfassers, dafs die in der Milch sich bildende Milchsäure mit dem Caseïn eine chemische Verbindung eingehe, zwar anerkannt, aber nicht für experimentell erwiesen angesehen. Dem gegenüber weist Verfasser auf folgenden Versuch: Wenn man schwachsaure Milch neutralisirt und dann mit titrirter Milchsäure versetzt, so kann die Menge der zugesetzten Säure durch Kalilauge mittelst Titration wieder gefunden werden. Versetzt man solche neutralisirte Milch mit titrirter Milchsäure, filtrirt und prüft die Acidität des Filtrats, so weist dasselbe beträchtlich weniger Säure auf, als zugesetzt wurde. Dadurch ist bewiesen, dafs die Milchsäure auf das Caseïn der neutralen Milch chemisch einwirkt, wodurch ein Theil der zugesetzten Milchsäure gebunden wird. Die nähere Aufklärung dieses chemischen Vorganges wurde erst durch die Versuche Timpe's in Aussicht gestellt. *Rh.*

P. Cazeneuve. Untersuchungen über die Sterilisation der Milch und die Milchsäuregährung [3]). — Verfasser verwendet zum Sterilisiren der Milch 400 ccm-Flaschen, deren Hals aufsen mit einem Schraubengewinde versehen ist, auf das eine Zinkkapsel mit einliegendem Gummiring als Dichtung aufgeschraubt wird. Die Kapsel trägt oben eine kleine conische Ausstülpung mit etwa $1/2$ mm weiter Oeffnung an der Spitze. Die mit Milch gefüllten Flaschen werden ganz in einem Wasserbade versenkt, dieses allmählich zum Sieden erhitzt und darin eine Stunde erhalten. Als-

[1]) Arch. Hyg. 22, 392—396; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 1008—1009. — [2]) JB. f. 1893, S. 2010. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 1, 489—496; Bull. soc. chim. [3] 13, 502—509.

dann verschliefst man unter Wasser, durch von der Seite her ausgeführtes Niederdrücken der Ausstülpung, die Flaschen und überzieht den Flaschenverschlufs noch mehrmals mit Paraffin. Der während des Kochens entwickelte Wasserdampf und die dabei aus der Milch ausgetriebene Kohlensäure befreien die Flaschen von jeder Spur atmosphärischer Luft. Bei derartiger Behandlung werden in der Milch alle pathogenen Keime sicher vernichtet, und auch die Milchsäurebacterien werden mindestens so geschwächt, dafs sie erst nach Uebertragung auf andere Nährsubstanzen (Gelatine) die Fähigkeit, Säure zu bilden, wieder gewinnen. Die bei 98 bis 100° in der angegebenen Weise sterilisirte Milch hält sich unbegrenzt lange, ohne zu coaguliren und ranzigen Geschmack anzunehmen. Hinsichtlich Verdaulichkeit und Nährwerth soll sie der rohen Milch mindestens gleichwerthig sein und vor der bei 110 bis 120° sterilisirten Milch den Vorzug haben, dafs sie weder eine Gelbfärbung, noch auch den unangenehmen brenzligen bezw. peptonartigen Geschmack annimmt, den bei höherer Temperatur sterilisirte Milch so häufig zeigt. — Verfasser weist noch darauf hin, dafs die Milchsäurebacterien in der Luft anscheinend nicht sehr verbreitet sind. *Rh.*

Fuchs und Schiff. Formaldehyd und Milchsäurebildung [1]). — Acht Proben ein und derselben Milch wurden (je 100 ccm) mit verschiedenen Mengen einer 1 proc. Formaldehydlösung versetzt, 43 Stunden bei 27° C. Zimmertemperatur stehen gelassen und die gebildete Milchsäure bestimmt. Danach genügt ein Zusatz von 0,8 Proc. Formaldehydlösung, d. h. 0,008 Proc. Formaldehyd, um die Menge der sich sonst in einer gewissen Zeit bildenden Milchsäure auf eine bestimmte, sehr niedrige Gröfse zu reduciren. Weitere, in ähnlicher Weise ausgeführte Versuche ergaben, dafs nicht conservirte Milch (je 100 ccm) bei einer Zimmertemperatur von 30° C. bereits nach 20 Stunden 1 Proc. Milchsäure enthält, dafs dieser Gehalt durch noch längeres Stehen eine weitere Zunahme erfährt, während eine mit 0,008 Proc. Formaldehyd versetzte Milch, unabhängig von der Dauer des Stehens, einen Maximalgehalt an Milchsäure von 0,22 bis 0,26 Proc., also nur den fünften bis vierten Theil aufweist. *Rh.*

E. J. Bevan. Ueber den Gebrauch von Formalin als Präservirungsmittel für Milchproben [2]). — Bei Zusatz von Formalin hält sich die Milch im Allgemeinen sechs Wochen oder sogar noch länger unzersetzt. Hat die betreffende Milchprobe sich schon

---

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. 9, 218. — [2]) Analyst 20, 152—154.

stark zersetzt, so vermag das Formalin die weitere Zersetzung nicht aufzuhalten, sondern nur zu verzögern. Durch Zusatz von Formalin erhöht sich der Gehalt an der Trockensubstanz der Milch, indem Formalin sich in ein nichtflüssiges Polymerisationsproduct beim Eindampfen verwandelt, zum Theil aber auch mit Eiweifs, Milch- und Rohrzucker in Verbindung tritt. Die beiden genannten Zuckerarten werden offenbar in Galactose bezw. Dextrose verwandelt, wofür auch das gummiartige Aussehen der mit Formalin erhaltenen Trockensubstanz spricht. *Rh.*

Samuel Rideal. Ueber Formalin als Milchpräservirungsmittel [1]). — 1 Thl. Formaldehyd conservirt 10000 Thle. Milch sieben Tage, 46080 Thle. Milch drei Tage oder 1 ccm Formalin 18432 ccm Milch drei Tage. In concentrirten Lösungen läfst sich Formalin mittelst Normalammoniak bestimmen; zum qualitativen Nachweis benutzt Verfasser das Destillat der Milch unter Verwendung von Schiff's Reagens, d. h. eine durch schweflige Säure entfärbte Lösung von Magenta. Formalin ist Borax und Borsäure als Milchconservirungsmittel vorzuziehen, da es einmal schon in geringerer Menge weit wirksamer, zudem aber auch flüchtiger ist, beim Erwärmen der Milch demnach meist schon entfernt wird. Toxische Wirkungen scheint Formalin in kleinen Mengen nicht zu besitzen, und hat Verfasser wiederholt ohne Schaden 1 proc. Lösungen getrunken. In den letzten beiden Jahren ist nach Verfasser vielfach eine Mischung von Salicylsäure und Boraxpulver unter Zusatz von Saccharin als Geschmackcorrigens in zunehmender Menge zur Milchconservirung verwandt worden. *Rh.*

Theodor Weigle und Sigmund Merkel. Die Einwirkung des Formalins auf Nahrungsmittel [2]). — Ein Zusatz von Formalin im Verhältnifs von 1 : 5000 macht bei 25° die Milch schon über 100 Stunden haltbar und ist durch den Geruch nicht mehr wahrzunehmen. In den meisten Fällen genügt ein Zusatz von 1 : 10000, da die Milch wohl kaum länger als 50 Stunden unterwegs ist. Durch das Formalin werden die Eiweifskörper der Milch in der Weise beeinflufst, dafs sie ihre Löslichkeit in Schwefelsäure-Essigsäuremischung verlieren. Eine Fettbestimmung nach dem Gerber-schen Verfahren ist daher bei formalinhaltiger Milch unmöglich. Nach der Beckmann'schen Methode (Fällung des Caseïns mit Bleiessig, Zusatz von Natriumbicarbonat und Extraction des Coagulums mit Aether) erhält man zwar richtige Werthe für den Fettgehalt der mit Formalin versetzten Milch, die Ausscheidung

---

[1]) Analyst 20, 157—159. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. 2, 91—94.

des Caseïns ist aber dickflockiger und voluminöser wie bei formalinfreier Milch. Für die Kinderernährung verbietet sich aus diesem Grunde schon die Verwendung von formalinhaltiger Milch, da die Fällung des Caseïns im Magen wegen der leichteren Verdaulichkeit eine möglichst feinflockige sein mufs. Auch bei der Molkenbildung wird durch Formalin ein grobflockiger, sich schlecht absetzender Niederschlag erzeugt. Die Verdauung der Milch und des Hühnereiweifses wird durch Formalin selbst in sehr geringer Verdünnung gehemmt. Die Butter wird durch Formalin ebenso gut frisch erhalten wie die Milch. Der Säuregrad nimmt nur aufserordentlich langsam zu. Die Zuckerbildung aus Stärkemehl durch Diastase wird vom Formalin begünstigt, die Gährung des entstandenen Zuckers wird aufgehalten. Fleisch, welches in Tücher eingeschlagen wurde, die mit Formalin im Verhältnifs von 1 : 5000 bis 1 : 500 getränkt waren, hielt sich im Sommer drei bis sechs Tage. *Frw.*

H. Droop Richmond. Die Milch von Gamoose [1]. — Verfasser hat früher einen Zucker beschrieben, der sich in der Milch der *Gamoose* findet und von dem Milchzucker sich in seinen Eigenschaften unterscheidet. Nach neueren Untersuchungen ist dieser Zucker nun nicht regelmäfsig in der Milch dieser Thiere anzutreffen und bestehen auch sonstige Verschiedenheiten in der Januar 1890 bezw. August 1891 geprüften Milch. *Rh.*

Meillère. Zusammensetzung von „lait de beurre“ [2]. — Unter diesem Namen wird in Frankreich eine Emulsion von Kuhmilch ähnlichem Aussehen und Geschmack verkauft. Fünf Proben derselben ergaben bei einem Vergleich mit einer reinen Milch:

	Reine Milch	lait de beurre
Trockenrückstand	130	48 bis 76
Fettgehalt	40	6 „ 9
Wasserfreie Salze	7,20	3 „ 5,6
Saccharimetergrade	25	8 „ 12
Phosphorsäure ber. als phosphorsaurer Kalk	3,8	1 „ 1,4
Gesammtstickstoff	5	1,2 „ 2,3
Dichte	1,031	1,02 „ 1,03

Danach zeigt lait de beurre eine sehr wechselnde Zusammensetzung; sie coagulirt nicht; sich selbst überlassen, setzt sie die

[1]) Chem. News 71, 241 (Gamoose? Ref.). — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 1, 12—13.

emulgirten Producte ab, über welchen eine klare Flüssigkeit steht, und liefert beim Filtriren ein klares Filtrat. Ein Nährvermögen besafs dieses Product nicht, wie Versuche mit jungen Ratten bewiesen, so dafs vor seinem Gebrauch zu warnen ist. *Rh.*

H. Wilhelm. Kefirmilch als Mittel zur Klärung und Reinigung von Fetten und Oelen [1]). — Sobald magere Milch unter Beobachtung gewisser Temperaturen längere Zeit mit Kefirfermenten behandelt wird, löst sich das gesammte Caseïn. Beim Erhitzen fällt der modificirte Käsestoff zu Boden, und man erhält ein klares Serum. Versetzt man trübe Fette, Oele u. s. w. zu etwa ein Viertel ihrer Menge mit Kefirmilch — das Verfahren ist zum Patent angemeldet —, so klären sich auch diese nach dem Gerinnen der Eiweifsstoffe, und bei Zusatz genügend geringer Mengen Alkali zur Bindung der freien Fettsäuren werden auf diese Weise selbst Speiseöle, sogar ranzig gewordene Schmalze und Butter, von ihrem widerlichen Geschmack befreit und wieder geniefsbar. *Rh.*

H. Tiemann. Versuche über das Verbuttern von Rahm, der mit Milchsäure angesäuert wurde [2]). — Die durch Vergährung von Milchzucker gewonnene Milchsäure ist von C. Bolle zur Ansäuerung des Rahms empfohlen worden, doch ist nach Verfasser die von Bolle angegebene Menge zu gering. Am vortheilhaftesten war ein Zusatz von 10 g der angewandten Milchsäure (mit 53,55 Proc. Gehalt) zu 1 kg Rahm. Der Fettgehalt des erzielten Rahmes schwankte zwischen 18 und 28 Proc., während die Buttermilch 0,20 bis 0,97 Proc. Fett enthielt. Die daraus hergestellte und einmal geknetete Butter zeigte 12,08 bis 16,48 Proc. Wasser, die fertige Butter 10,92 bis 12,09 Proc. Wasser. Ein Aroma wurde auch bei diesem Verfahren nicht erzielt, dazu wird man sich nach wie vor der jetzt üblichen Ansäuerungsmethode bedienen, in erster Linie der Reinculturen von sogenannten Säureweckern. Pasteurisirte Milch besafs einen etwas höheren Ausbutterungsgrad als nicht pasteurisirte. *Rh.*

V. Stein. Ueber den Einflufs der Fütterung mit Sesamkuchen und Baumwollsamenkuchen auf die Butter [3]). — Aus den Versuchen mit zwei möglichst gleichen und normalen Kühen folgert Verfasser, dafs die im Sesamöl enthaltene, die Baudouinsche Reaction verursachende Substanz nicht aus dem Futter in

---

[1]) Milchzeit. 24, 91; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 716. — [2]) Milchzeit. 24, 383—385; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 376—377. — [3]) Tidsskrift for Landökonomi V. R. 13, 664—668; Ref.: Biederm. Centr. 24, 93—94.

die Milch oder Butter übergeht, selbst nicht bei einer anhaltenden ungewöhnlich starken Fütterung mit Sesamkuchen, dafs dagegen die in dem Baumwollsamenfette enthaltene Substanz, die die Becchi'sche Reaction hervorruft, in die Milch und die Butter mit übergeht. Nach den Versuchen ist ferner eine Sesamölreaction des Butterfettes auf eine Verfälschung der Butter mit sesamölhaltiger Margarine zurückzuführen, während ein Auftreten der Reaction Becchi's in der Butter nicht unbedingt auf eine Verfälschung mit baumwollsamenölhaltiger Margarine deutet. *Rh.*

Max Jolles und Ferdinand Winkler. Bacteriologische Studien über Margarine und Margarineproducte [1]). — Die Keimzahl pro 1 g betrug:

	Oberfläche	Im Innern	Durchschnitt
Im Premier jus	2285	1703	1994
In frischer Oleomargarine aus der Presse	1358	1369	1363
In 48 Stunden alter Margarine	2334	1849	2092
In 3 Wochen alter Magarine	10568	3464	7016
In 2 Monate alter Margarine bei Luft- und Lichtabschlufs	16280	4166	10220
In 2 Monate alter Margarine bei Luftzutritt	19848	19463	19656

Der Bacteriengehalt des Margarineschmalzes ist niedriger als der der Margarinebutter. Nach Lafar enthält Naturbutter einen mittleren Keimgehalt von 10 bis 20 Mill. pro Gramm, Margarinebutter dagegen nur 4 bis 6 Mill. pro Gramm, Margarineschmalz 420000 pro Gramm. Der Vertalgungsprocefs steht anscheinend mit der Vermehrung der Bakterien in Zusammenhang. Kälte übt einen wesentlich bacterientödtenden Einflufs aus, besonders bei dem Margarineschmalz. Die Aufsenpartien der Margarine erwiesen sich bacterienreicher, die der Margarineproducte bacterienärmer als die entsprechenden Innenpartien. Mit der relativen Armuth an Bacterien der Aufsentheile geht ein Reichthum an Schimmelpilzen in den Margarineproducten einher. — Die Verwendung von Rohfett, das von kranken Thieren stammt oder sonst irgendwie verdorben ist, mufs bei der Margarinefabrikation ausgeschlossen werden. Durch Benutzung centrifugirter Milch und möglichst keim-

[1]) Zeitschr. Hyg. 20, 60—108; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 174—175.

freien Wassers als Zusatz zur Oleomargarine vor der Verbutterung läfst sich der Keimgehalt in der Margarinebutter herabdrücken. Pathogene Keime, insbesondere Tuberkelbacillen, wurden in Margarine und Margarineproducten nicht vorgefunden, die nachgewiesenen Bacterien gehörten sämmtlich den Saprophyten an. Sie stammen theils aus der Luft und dem Wasser, theils aus der zugesetzten Milch oder Naturbutter her. Unter den aus Margarinepräparaten isolirten Bacterienarten sind als neu zu erwähnen zwei unschädliche, als Margarinebacillus α und β bezeichnete Bacterienarten, die bei dem fortschreitenden Vertalgungsprocefs in gröfserer Menge auftreten und vom Verfasser in causalen Zusammenhang mit diesem gebracht werden. Von den aus Margarinebutter isolirten Mikroorganismen sind bisher noch nicht beschrieben: Diplococcus capsulatus margarineus, Bacillus viscosus margarineus, Bac. rhizopodicus margar. und Bac. rosac. margar. *Rh.*

Seifen, Oele, Wachsarten. F. Krafft und H. Wiglow. Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. III. Die Seifen als Krystalloide [1]). — In Fortsetzung früherer Versuche [2]) berichten Verfasser über die hydrolytische Spaltung der Seifen durch Wasser. Dieselbe ist eine vollständige, wenn das eine der Spaltungsstücke der wässerigen Lösung bezw. Suspension entzogen wird. So liefs sich aus einer Aufkochung von 1 g Natriumpalmitat in 400 ccm Wasser durch Ausschütteln mit heifsem Toluol die theoretische Menge 0,92 g freier reiner Palmitinsäure erhalten. Dagegen entstand bei sechswöchentlichem Stehen einer gut verschlossenen Lösung von 1 g Natriumpalmitat in 400 ccm Wasser bei Zimmertemperatur ein Gemisch von saurem und neutralem Salz der Combination $3\,C_{16}H_{31}O_2Na + C_{16}H_{32}O_2$ entsprechend, wodurch die frühere Angabe bestätigt wird, dafs beim Erkalten einer verdünnten heifsen Natriumpalmitatlösung sich die Seife als mehr oder weniger saures Salz vollständig ausscheidet und nur Alkali in Lösung bleibt. Versuche mit Natriumpalmitat, -stearat, -myristat, -laureat, -elaïdat und -oleat ergaben, dafs die Temperaturen, bei denen die Natronseifen aus ihren mehr oder weniger verdünnten wässerigen Lösungen beim Erkalten auskrystallisiren, in auffallend regelmäfsiger Weise vom Schmelzpunkt der entsprechenden freien Säuren abhängig sind, wie es die folgende Tabelle veranschaulicht:

---

[1]) Ber. 28, 2566—2573. — [2]) Ber. 27, 1747; JB. f. 1894, S. 878 ff.

Natriumsalze in 100 Thln. Wasser gelöst	Stearinsäure	Palmitinsäure	Myristinsäure	Laurinsäure
Ausscheidungstemperatur	60°	45°	31,5°	11°
Schmelzpunkt der freien Säure .	69,2°	62°	54,5°	43,6°
Differenz	9,2°	17°	23°	32,6°

Danach liegt die Krystallisationstemperatur der Seifen unterhalb des Schmelzpunktes der freien Säure, und nimmt die Differenz beider Temperaturen beim Hinabsteigen in der homologen Reihe stetig zu. Weiter abwärts konnten die Versuche in der homologen Reihe nicht fortgesetzt werden, da für caprinsaures Natrium sich die Ausscheidungstemperatur in wässeriger Lösung bereits zu etwa — 10° berechnet. Wie bei den gesättigten höheren Fettsäuren verhalten sich auch die Natriumsalze der Elaïdin- und Oelsäure:

Natriumsalze in 100 Thln. Wasser gelöst	Elaïdinsäure		Oelsäure	
Ausscheidungstemperatur	35°	Diff. 16°	0°	Diff. 14°
Schmelzpunkt der Säure	51°		14°	

Eine Seife wird danach im Allgemeinen erst in wässeriger Lösung zur vollen Wirkung kommen können und daher nur oberhalb bestimmter Temperaturen. Aus den Daten ergiebt sich, dafs palmitin- und stearinsäurereiche Seifen zweckmäfsig in heifser wässeriger Lösung zu verwenden sind, während man mit ölsauren Salzen den gewünschten Effect schon in der Kälte erzielen kann. Schliefslich verweisen Verfasser auf den störenden Einflufs der Kohlensäure bei diesen Hydrolysirungsversuchen, die alkalientziehend auf die Neutralseifen einwirkt und dadurch die Abscheidung der Fettsäuren beschleunigt. *Rh.*

F. Krafft und H. Wiglow. Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. IV. Die Seifen als Colloide[1]. — Die Molekulargewichtsbestimmungen wässeriger Seifenlösungen konnten nach den Ergebnissen der vorstehenden Abhandlung nur auf ebullioskopischem Wege ausgeführt werden. Bei den Versuchen, die auch auf die tieferen Glieder der homologen Reihe ausgedehnt wurden, ergab sich: Natriumacetat erleidet sowohl in verdünnten wie in concentrirten Lösungen hydrolytische Spaltung, übereinstimmend mit den Zahlen Beck-

[1]) Ber. 28, 2573—2582.

mann's[1]); analog verhält sich Natriumpropionat. Capronsaures Natrium dagegen zeigt die Tendenz, in concentrirten Lösungen gröfsere Zahlen für das berechnete Molekulargewicht zu geben (Werthe von 69,98 bei 0,4609 g Substanz bis 92,2 bei 16,9288 g Substanz auf je 25 g Wasser; ber. 138). Diese Tendenz steigert sich noch auffällig bei dem Natriumnonylat (Werthe von 144,1 bei 3,4363 g bis zu 313,0 bei 39,0087 g Substanz auf je 100 g Wasser; ber. 180) und bei dem Natriumlaurinat (Werthe von 180 bei 0,6937 g bis zu 521 bei 11,3406 g bezw. 430,1 bei 41,7669 g Substanz auf 100 g Wasser; ber. 222). Die eigentlichen Natronseifen, Natriumstearat, -palmitat und -oleat, zeigten, sobald die Concentration einen bestimmten Grad erlangt hat, keine Erhöhung des Siedepunktes des Wassers. Dieses Verhalten der Löslichkeit in Wasser, ohne dessen Dampfspannung zu erhöhen, theilen die Seifen mit den Colloiden, die auch den Siedepunkt des Wassers kaum oder überhaupt nicht erhöhen. Den Colloiden stehen die Seifen auch nahe durch ihre vollständige Ausscheidung aus verdünnten Lösungen unter geeigneten Bedingungen, wie durch hinreichende Abkühlung oder das Aussalzen, ferner durch das gelatinöse Erstarren sehr concentrirter Lösungen bereits in höherer Temperatur. *Rh.*

J. Z. Ueber Erdölseifen und ihre Löslichkeit im Petroleum[2]). — Unter Bezugnahme auf die Untersuchungen von Kwitka und Tiedemann, Mitgliedern der Commission der Bakuer Chemiker, im Anschlufs an die Arbeit von Lissenko und Stepanoff[3]) kommt Verfasser unter Berücksichtigung der Bestimmungen von Charitschkoff und der weiteren Versuche von Kwitka zu dem Schlufs, dafs die Erdölseifen Verbindungen von sehr labiler Zusammensetzung sind. Aus den für die Praxis wichtigen Beobachtungen von Kwitka folgt, dafs bei variirendem Erdölsäurengehalte des Petroleums auch eine verschieden concentrirte Lauge zur vollständigen Absättigung dieser Säuren verwendet werden mufs. *Rh.*

Ralph Stockman und D. B. Dott. Magnesiumricinoleat[4]). — Zur Darstellung dieser Verbindung, die wahrscheinlich auch die verschiedenen anderen im Ricinusöl vorhandenen Säuren enthält, wurde Ricinusöl mittelst etwas überschüssiger Natronlauge verseift, mit einem Ueberschufs an kochender Magnesiumsulfat-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 6, 460; JB. f. 1890, S. 175. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 225—229. — [3]) Dingl. pol. J. 290, 139; JB. f. 1893, S. 2153. — [4]) Pharm. J. 54, 706.

lösung behandelt und das so gewonnene Magnesiumricinoleat wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und gepulvert. Therapeutische Verwendung kann dieses Salz nicht finden, da es an Wirkung das Ricinusöl nicht erreicht. *Rh.*

Amalie Grofs in Szederjes, Siebenbürgen, und Sigmund Leitersdorf in Wien. Verfahren zur Herstellung einer Seife. D. R.-P. Nr. 79784[1]). — Eine heifs gesättigte wässerige Lösung einer Mineralölseife wird, zur Abstumpfung des freien Alkalis, mit so viel reiner Essigsäure versetzt, dafs auf jedes Kilogramm Seife 32 g der Säure kommen. Die Mineralölseife wird, wie aus einem weiteren Patent Nr. 80248[2]) hervorgeht, durch Zusatz von Petroleum und Petroleumäther zu einer Seifenlösung hergestellt. Nach dem letztgenannten Patent soll auch Petroleumäther allein genügen. Die Masse soll besonders gut reinigen und zugleich bleichen. *Smdt.*

Jos. Oskar Klimsch in Wien. Verfahren zur Herstellung harter Harzseifen. D. R.-P. Nr. 83481[3]). — Die Harze und die kohlensauren Alkalien werden pulverisirt, gemischt und nur mit einem passenden Bindemittel (Wasserglas, Stärke, Leim) benetzt und vermahlen. *Smdt.*

H. Becker. Die Industrie der Pflanzenöle und ein neues Verfahren zur Oelgewinnung aus Kernen und Oelsamen[4]). — Der im technischen Verein zu Frankfurt gehaltene Vortrag behandelt die Gewinnung von Oelen. Das bei heifser Pressung erhaltene Oel besitzt in Folge von Acroleïnbildung einen kratzenden Geruch und Geschmack, während das mittelst Benzin, Schwefelkohlenstoff u. s. w. extrahirte Oel zur Entfernung der letzten Mengen des Lösungsmittels überhitzt werden mufs und in Folge dessen zersetzt wird. Diesen Uebelständen gegenüber empfiehlt Verfasser das neue Verfahren von Spindler und Stantz[5]), nach welchem die gereinigten Saaten in einer Salz- oder Melasselösung zehn Minuten gekocht und einmal geprefst werden, worauf das ablaufende, in Absatzkästen gelassene Oel in wenigen Stunden versandfertig ist. Bei diesem Verfahren diffundiren wahrscheinlich die Salzlösungen durch die Zellwände, füllen die Zelle prall an, so dafs dieselbe bei geringem Druck leicht zerprefst wird. In Folge des directen Ausdampfens werden ranzige und übelriechende Stoffe entfernt, dabei aber Ueberhitzungen und Acroleïnbildung

---

[1]) Patentbl. 16, 262. — [2]) Daselbst, S. 303. — [3]) Daselbst, S. 763. — [4]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1895, Nr. 21, 4—5; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 1101. — [5]) JB. f. 1894, S. 882.

vermieden. Auch werden durch die Abkochung des Mahlgutes mit Salzlösung die Nährstoffe des Prefsrückstandes besser aufgeschlossen, und übertrifft das nach diesem Verfahren erzielte Oel die bisherigen Producte in Farbe, Geruch und Geschmack. Das Verfahren eignet sich sehr gut für Zuckerfabriken, die, bereits im Besitz der nöthigen Apparate, mit diesem Verfahren ihre ruhige Zeit ausfüllen können. *Rh.*

H. Majmon. Die Industrie der Pflanzenöle und ein neues Verfahren zur Oelgewinnung aus Kernen und Oelsamen [1]). — Die Angaben Becker's [2]), dafs warm geprefste Oele in Folge von Acroleïnbildung schlecht schmecken, sind unrichtig, da die durch directen Dampf geheizten Pressen niemals die Zersetzungstemperatur des Glycerins (über 290°) erreichen. Auch kann bei dem Extractionsverfahren entgegen Becker von Ueberhitzungen keine Rede sein, da nur Dampf von 100° zur Anwendung kommt. Dafs bei dem Verfahren von Spindler und Stantz durch directes Ausdämpfen die ranzigen Fette und übelriechenden Stoffe entfernt werden, ist andererseits kaum anzunehmen, da zur Beseitigung der freien Säuren u. s. w. mindestens eine Temperatur von 250 bis 280° erforderlich ist. Vorderhand hält Verfasser das Extractionsverfahren für das beste, bei Speiseölen kann nur die kalte Pressung angewandt werden, da bei anderen Verfahren auch das Bouquet entfernt wird. *Rh.*

Ach. Livache. Ueber das Eintrocknen der Fette im Allgemeinen und ihre Umwandlung in elastische, dem Linoxyn analoge Producte [3]). — Nach den Versuchen des Verfassers kann die Unterscheidung der Oele in „trocknende“ und „nicht trocknende“ nur für die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur ihre Geltung beibehalten. Denn alle Fettsubstanzen, pflanzlichen oder thierischen Ursprungs, liefern ausnahmslos bei geeigneten Temperaturen in längerer oder kürzerer Zeit je nach der vorgenommenen Behandlung (mit Siccativen) Endproducte, die selbst bei erhöhter Temperatur beständig sind und in allen Fällen dasselbe Aussehen, dieselbe Elasticität, Durchsichtigkeit, leichte Verseifbarkeit wie Linoxyn zeigen. So verhielten sich z. B. Olivenöl und Rüböl in dünnen Schichten bei 120 bis 160°, besonders wenn sie vorher mit einem Gemenge von Bleiglätte mit Manganborat erhitzt wurden. Bei 160° ging die Umwandlung schneller vor sich als bei

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1895, Nr. 26, 4—5; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 1101. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Compt. rend. 120, 842—844; J. Pharm. Chim. [6] 1, 551—554.

120°. Analoge Endproducte erhielt Verfasser, wenn auch langsamer, beim Erhitzen eines Gemisches von Stearin und Margarin vom Schmelzp. 48°, wobei die Gegenwart von Sauerstoff natürlich unbedingt erforderlich ist. *Rh.*

Julius Altschul. Ueber Additionsproducte der Fettkörper mit Schwefel [Beiträge zur chemischen Natur der Schwefelbalsame. Seifen mit chemisch gebundenem Schwefel: Thiosapole][1]. — Der seit Alters her bekannte Bals. sulfuris ist eine Auflösung von Schwefel in fetten Oelen, nach verschiedenen Vorschriften bei Temperaturen von 120 bis 160° bezw. über 200° hergestellt. Das Ol. lini sulfuratum gewinnt man durch Lösen von Schwefel in Leinöl bei 120 bis 140°. Nach früheren Untersuchungen des Verfassers (1892) vermögen nur Fette mit ungesättigten Fettsäuren bezw. die letzteren selbst Schwefel in reichlichen Mengen bei 120 bis 160° unter Bildung von Additionsproducten zu lösen, während bei höherer Temperatur (200° und darüber) Substitution stattfindet. Verseift man diese Additionsproducte der Fette bei *niedriger* Temperatur, so erhält man lösliche, schwefelhaltige Seifen, die *Thiosapole*[2], die in Folge leichter Abspaltung des additionell gebundenen Schwefels und wegen ihrer durch die Seife bedingten löslichen Form eine intensive Wirkung auf die Haut ausüben und den alten Schwefelbalsamen sehr ähneln. Die Menge des von den verschiedenen fetten Oelen additionell gebundenen Schwefels ist noch erst näher zu bestimmen. Freie technisch reine Oelsäure nimmt beim mehrstündigen Erhitzen (100 Thle.) mit 12 Thln. Schwefel auf 140°, bis eine Probe beim Erkalten klar bleibt, das theoretische Quantum Schwefel ($C_{18}H_{34}O_2 + S$) auf; der nur gelöste Schwefel der Schmelze scheidet sich beim Vermischen der Schwefelölsäure mit Alkohol aus und kann direct bestimmt werden. *Rh.*

B. A. van Ketel. Enzyme in fetten Oelen[3]. — In fetten Oelen finden sich durchweg, in Mengen meist unter 0,01 Proc., stickstoffhaltige Substanzen. Das Oel aus süfsen Mandelkernen, Aprikosenkernen und Samen verwandter Pflanzen enthielt in geringer Menge Emulsin aufgelöst. *Rh.*

F. G. Wiechmann. Basswoodöl[4]. — Das aus dem Holze von *Tilia Americana* mittelst Aether extrahirte Oel (5,24 Proc.) ergab ein specifisches Gewicht bei 15° C. bezogen auf Wasser von

[1]) Pharm. Centr.-H. 36, 605—612; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 1088; vgl. auch diesen JB., S. 1065. — [2]) D. R.-P. Nr. 71190, Riedel. — [3]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 7, 207—213; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 549. — [4]) Amer. Chem. J. 17, 305—308.

15° zu 0,938, erstarrt bei — 10° und besitzt eine braune Farbe. Heydenreich's Reaction: Gelb und Rothbraun. Verseifungszahl 315 (?), Jodzahl 111. Das Oel ist verhältnifsmäfsig reich an flüchtigen Fettsäuren, deren mittleres Molekulargewicht zu 92 ermittelt wurde, während das der nichtflüchtigen Fettsäuren vom spec. Gew. 0,898 und Erstarrungspunkt + 5,5° C. sich zu 342 ergab. Ein Holz, das längere Zeit in Wasser gelegen hatte, gab ein ranziges Oel. *Rh.*

J. Dupont. Ueber das Vorkommen einer schwefelhaltigen Substanz im Baumwollsamenöl[1]). — Verfasser destillirte Cottonöl mit sehr viel Wasserdampf und extrahirte das stark und unangenehm nach Schwefelproducten riechende wässerige Destillat wiederholt mit Aether. Der ebenfalls stark riechende Aetherrückstand gab nach der Behandlung mit Salpetersäure und Kaliumchlorat auf dem Wasserbade auf Zusatz von Chlorbaryum eine starke Fällung von Baryumsulfat (Menge des Schwefels in 5 g Oel etwa 0,021 g). Der Gegenwart dieser schwefelhaltigen Verbindung schreibt Verfasser die Wirkung des Cottonöls auf Silbernitrat zu. Es handelt sich bei der Reaction von Becchi nach Verfasser nicht um Reduction des $AgNO_3$ zu Silber, bewirkt durch aldehydartige Substanzen, sondern um Bildung von Schwefelsilber. In welcher Form der Schwefel im Cottonöl enthalten ist, ob in der eines Sulfids eines organischen Radicals, liefs sich noch nicht ermitteln. *Rh.*

Frank Boulton Aspinall in Lee, England. Verfahren zur Reinigung von Oel, insbesondere von Baumwollsamenöl. D. R.-P. Nr. 82734[2]). — Das rohe Oel wird durch kräftiges Rühren mit Kochsalzlösung innig vermengt; das Gemisch wird mit Natronlauge behandelt. *Smdt.*

E. H. Gane. Festes Fett von Carapa Guianensis[3]). — Dieses aus Britisch-Guiana stammende Fett wird dort vielfach zum Einsalben, ferner von der einheimischen Bevölkerung als „*Craböl*“ zum Insectenvertilgen, zum Abtreiben von Würmern u. s. w. benutzt. Verfasser giebt zunächst eine botanische Beschreibung von genus Carapa, deren Rinde auch als Fiebermittel von den Indianern geschätzt wird. Das bei einer Temperatur über 20° C. flüssige Oel vom spec. Gew. 0,923 bei 15° C. besteht aus freien Fettsäuren (15 bis 16 Proc. berechnet als Oelsäure), Glyceriden von Oel-, Palmitin- und Stearinsäure, sowie

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 696—697. — [2]) Patentbl. 16, 652. — [3]) Pharm. J. 54, 1150.

geringen Mengen alkaloidartiger Substanzen, die wahrscheinlich identisch sind mit den in den Baumrinden von Carapa sich findenden Bitterstoffen. Physiologische Eigenschaften zeigt das Oel nicht, doch ist es als Insectenvertilgungsmittel von Bedeutung und vermag auch vielleicht in der pharmaceutischen Praxis mit Vortheil an die Stelle des einen oder anderen pflanzlichen Oeles zu treten. *Rh.*

Hobein. Beitrag zur Kenntnifs des chinesischen Talges[1]). — Der aus den Früchten von Sapium sebiferum Poxb. (Stillingia sebifera Juss., Croton sebiferum L., einer in China heimischen Euphorbiacee) gewonnene Talg ist in der mittleren Fruchtschale, einem lockeren Schwammparenchym, eingelagert, während sich im Endosperm der Samen reichliche Mengen fetten Oeles finden. Die Früchte liefern 21,27 Proc. festen Talg aus der Fruchtschale und 12,27 Proc. Oel aus den Samen. Der *Talg* ist weifs mit einem Stich ins Grünliche, hart, reagirt schwach sauer, ist leicht löslich in heifsem, absolutem Alkohol, löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzin, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die vom Verfasser gefundenen Constanten von a) Talg, aus Früchten extrahirt, b) von Talg, Handelswaare, c) von Talgfettsäuren, aus Früchten extrahirt, und d) von Talgfettsäuren, aus Handelswaare, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Talgprobe	Schmelzpunkt Grade	Erstarrungspunkt Grade	Specif. Gewicht	Säurezahl	Meifsl'sche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl
a	39—42	32	0,9052	23,2	0,6	203,2	28,5
b	43—45	35	0,9242	15,3	0,6	203,6	35,5
c	49	40	0,8639	—	—	206,4	29,6
d	51	41	0,9122	—	—	207,9	38,1

Das *Oel* macht 15,6 Proc. des Samens aus, es ist gelbbraun gefärbt und gehört zu den trocknenden Oelen; es addirte in sechs Tagen 4,64 Proc. Sauerstoff, in 12 Tagen 6,74, in 20 Tagen 7,29, in 26 Tagen 7,29 Proc. Sauerstoff. Seine Constanten sind: Spec. Gew. 0,9458, Jodzahl 145,6 und Verseifungszahl 203,8. *Rh.*

[1]) Forsch.-Ber. über Lebensm. u. s. w. 2, 232—233; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 620—621.

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse in Thann i. Els. — Verfahren zur Darstellung von geruch- und geschmacklosem Cocosnufsöl. D. R.-P. Nr. 79766 [1]). — In das geschmolzene Cocosnufsöl leitet man bei Luftabschlufs überhitzten Wasserdampf ein und läfst nach dem Verjagen der riechenden, mit dem Dampf flüchtigen Producte im Vacuum oder in einer Atmosphäre eines indifferenten Gases erkalten. *Smdt.*

W. R. Dunstan und L. E. Boole. Crotonöl, eine Untersuchung über die Natur seines blasenziehenden Constituenten [2]). — Ueber diesen Gegenstand ist bereits viel gearbeitet worden, zuletzt von Kobert und Hirscheydt, nach dessen Methode jetzt in Deutschland die wirksame „Crotonölsäure" für medicinischen Gebrauch im Grofsen dargestellt wird. Die Methode besteht darin, dafs der in Alkohol lösliche Theil des Crotonöles mit Barythydrat verseift und das Baryumsalz mit Aether ausgezogen wird. Durch Zersetzung des in Lösung gegangenen Salzes mit Schwefelsäure wird die *Crotonsäure* gewonnen. Verfasser fand, dafs bei fractionirter Fällung der alkoholischen Lösung des Bleisalzes dieser Säure mit Wasser die ersten Fällungen eine unwirksame Säure geben, so dafs die „Crotonsäure" nur zum kleinsten Theile aus wirksamer Substanz besteht. Durch zahlreiche fractionirte Fällungen eines Bleisalzes, welches durch Verseifung des alkohollöslichen Theiles von Crotonöl mit Bleioxyd und Wasser gewonnen war, wurde schliefslich eine harzige Substanz von aufserordentlich stark blasenziehender Wirkung erhalten: das *Crotonharz*, $C_{13}H_{18}O_4$ (wahrscheinlich ein Multiplum hiervon). Es ist hart, hellgelb, spröde, fast unlöslich in Wasser, Petroleumäther, Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Es schmilzt nach vorangegangener Erweichung bei 90°, hat weder saure noch basische Eigenschaften, reagirt nicht mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin oder Natriumbisulfit, wird aber beim Kochen mit Alkalien, sowie durch Salpetersäure zersetzt. In beiden Fällen entstehen Gemische verschiedener Säuren. *S.*

Ed. Späth. Ueber das Kaffeefett [3]). — Kaffeefett ist nach Tretzel ein Gemenge von Glycerinester der Oel-, Palmitin- und Stearinsäure unter Beimischung freier Oelsäure. Bei den aus verschiedenen Kaffeesorten in rohem und gebranntem Zustande extrahirten Fetten hat Verfasser folgende Constanten gefunden:

---

[1]) Patentbl. 16, 249. — [2]) Pharm. J. 55, 5; Lond. R. Soc. Proc. 58, 238—240. — [3]) Forsch.-Ber. über Lebensm. u. s. w. 2, 223—224; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 624.

Proben:		Verseifungs-zahl	Jodzahl	Reichert-Meifsl'sche Zahl	Burstyn'scher Säuregrad	Oelsäure ber.	Refractometer-zahl bei 25° (Zeifs)	Brechungs-index
a) Kaffeefett aus Rohkaffee.								
Gewöhnliche Sorte . .	I	176,6	85,3	1,7	8,0	2,256	79	1,4777
	II	177,3	85.3	—	—	—	79	1,4777
Feine Sorte	I	176,4	86,8	1,65	8,14	2,295	79.25	1,4778
	II	176,2	85,9	—	—	—	79	1,4777
b) Kaffeefett aus demselben Kaffee nach dem Brennen.								
Gewöhnliche Sorte . .	I	179,3	89,5	1,98	12,9	3,63	76,5	1,4762
	II	179,4	89,7	—	—	—	77,0	1,4765
Feine Sorte	I	178,5	88,9	1,76	13,4	3,77	77,5	1,4768
	II	178,3	89,7	—	—	—	77,5	1,4768

Hiernach wird durch das Rösten das Kaffeefett kaum verändert. Zur Charakterisirung von öligen Glanzmitteln dürfte die Verseifungs-, Jod- und Refractometerzahl dienen. *Rh.*

Max Baczewski. Chemische Untersuchung der Samen von Nephelium lappaceum und des darin enthaltenen Fettes[1]). — Die aus Java stammende Drogue zeigt folgende durchschnittliche Zusammensetzung ihres Samens:

	Proc.		Proc.
Wasser	5,87	Eiweifs	8,89
Fett (Petroleumätherextract)	35,07	Rohfaser	6,90
In Aether lösliches Nichtfett	3,00	Stärke	25,63
Asche	1,95	Zucker	1,25

Die Untersuchung des Fettes ergab folgende Constanten:

Schmelzpunkt	42—46° C.	Schmelzpunkt d. Fettsäuren	58—61° C.
Erstarrungspunkt	38—39° C.	Erstarrungspunkt der Fettsäuren	57° C.
Specif. Gewicht bei 18°	0,9236	Verseifungszahl d. Fettsäuren	186,4
Säurezahl	42,9	Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren	300,9
Verseifungszahl	193,8	Jodzahl der Fettsäuren	41,0
Reichert-Meifsl'sche Zahl	2,2	Theile Oelsäure in 100 Thln. der Fettsäuren	45,52
Jodzahl	39,4	Acetylsäurezahl d. Fettsäuren	186,4
In 100 Thln. Fett sind Theile Oelsäure	43,8	Acetylverseifungszahl d. Fettsäuren	199,0
Hehner'sche Zahl	92,00	Acetylzahl der Fettsäure	12,6
Acetyl-Verseifungszahl des Fettes	204,6		
Acetylzahl	10,3		

[1]) Wien. Akad. Ber 104, 715—729; Monatsh. Chem. 16, 866—880.

Die isolirten Fettsäuren enthielten hauptsächlich Arachinsäure und Oelsäure neben relativ geringen Mengen Stearinsäure. — Ein Alkaloid oder ein sonst physiologisch wirksamer Körper liefs sich in den Nepheliumsamen nicht nachweisen. *Rh.*

H. Noerdlinger. Ueber den Fettgehalt der Palmkerne[1]). — Nach kurzer Charakterisirung von Palmöl und Palmkernöl bespricht Verfasser ihre Gewinnung und Verwendung. Dem Palmkernöl soll noch eine Zukunft als Speisefett bezw. als Salbengrundlage in der Pharmacie bevorstehen. Die übrigen Ausführungen beschäftigen sich mit den Ausfuhrplätzen der Palmkerne, sowie mit dem Preise der letzteren, der je nach dem Fettgehalte schwankt. *Rh.*

Clayton Beadle. Ein Wachs, das bei der Behandlung von Baumwollen- und Leinenfaser bei der Darstellung von Papier gefunden wird[2]). — Dieses manchmal bei der Papierfabrikation beobachtete Wachs bestand nach der Untersuchung des Verfassers aus Thonerde, Eisen und Kalksalzen, gemengt mit einer ätherlöslichen, bienenwachsartigen Substanz vom Schmelzp. 47,5° C. Dieselbe ergab eine Verseifungszahl von 19,46 Proc. KOH und lieferte bei der Verseifung 91,04 Proc. unlösliche Fettsäuren. Diese Substanz ist nicht etwa in der Rohfaser bereits vorhanden, sondern bildet sich in der Zellwand während der Fabrikation, besonders bei dem Bleichprocefs, durch dessen zweckmäfsige Abänderung ihr Auftreten verhindert werden kann. *Rh.*

N. Kromer. Ueber einen Bestandtheil des Wachsöles[3]). — Das durch trockene Destillation von Bienenwachs mit Aetzkalk gewonnene Wachsöl liefert, über die fünffache Menge Aetzkalk rectificirt, ein klares, empyreumatisch riechendes Liquidum, das durch Lufteinwirkung allmählich dick wird, sich dunkler färbt und bei niederer Temperatur zu gelblichen, glänzenden, sich fettig anfühlenden Krystallblättchen erstarrt, die den Geruch des Wachsöles besitzen. Dieselben erwiesen sich bei näherer Untersuchung der Hauptmasse nach als Kohlenwasserstoffe und zwar bestanden dieselben — wie durch Destillation im Vacuum und durch Umkrystallisiren aus Aether festgestellt wurde — zum gröfsten Theil aus Normalheptacosan, $C_{27}H_{56}$, vom Schmelzp. 59,5 bis 59,7°, Siedep. 270 bis 276° bei einem Hg-Drucke von 14 mm und einem specifischen Gewicht von 0,7794 (bei Schmelztemperatur). Diesem Normalheptacosan waren geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffs

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 19—20. — [2]) Chem. News 71, 164—165. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm. 34, 529—534.

vom Schmelzp. 53° und von wenig Normalhentriacontan vom Schmelzp. 67° C. beigemengt. *Rh.*

Carl Wallstab in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Weichwachs. D. R.-P. Nr. 83513[1]). — Ueberbleichtes Bienenwachs wird mit ungefähr gleichen Theilen Alkohol zusammengeschmolzen. *Smdt.*

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

F. Krafft und W. A. Dyes. Ueber constant siedende und krystallisirbare Gährungsmilchsäure[2]). — Der Darstellung reiner *Milchsäure* stehen zwei Schwierigkeiten entgegen, die sich scheinbar ausschliefsen, nämlich erstens die grofse Hygroskopicität der wasserfreien Säure, zweitens die Neigung der Säure, in Wasser und verschiedene Anhydride zu zerfallen. Es ist den Verfassern gelungen, diese Schwierigkeiten durch Destillation der Milchsäure unter vermindertem Druck zu überwinden und sie auch im krystallisirten Zustande mit einem Gehalt von über 99 Proc. an $C_3H_6O_3$ zu gewinnen: Zuerst führten sie die Destillation bei Drucken von etwa 1 mm Quecksilber aus, die mittelst der von ihnen beschriebenen Quecksilberluftpumpe[3]) erreicht wurde, später fanden sie, dafs auch die durch eine Wasserstrahlpumpe zu erreichende Verdünnung von 13 bis 14 mm genügt, um aus käuflicher Milchsäure vom spec. Gew. 1,21 oder besser noch 1,16 (weil diese ärmer an Anhydriden ist) krystallisirbare 99- oder mehrprocentige Säure abzuscheiden. Vor der Destillation mufs die Säure im Exsiccator vorgetrocknet werden, aber nicht zu lange, weil alsdann die Anhydridbildung zu weit vorschreitet, die Destillation kann entweder aus einem Bade (die Verfasser wandten ein solches von Wood's Metall an) oder durch Erhitzen mit directer Flamme geschehen; sie findet unter 0,5 bis 1 mm Druck zwischen 82 und 85°, unter 12 mm Druck bei 119 bis 121° statt. Die Destillation darf nur mit kleinen Mengen und mufs so schnell ausgeführt werden, als es ohne Ueberspritzen geschehen kann, weil mit der Dauer des Erhitzens die Lactidbildung zunimmt. Das Ableitungsrohr mufs möglichst weit und möglichst dicht über der Kugel des Destillirkolbens angebracht sein, um eine Ueberhitzung des Dampfes zu vermeiden. Ferner ist es zweckmäfsig, die Vorlage *nicht* zu kühlen oder sie sogar durch heifses Wasser

---

[1]) Patentbl. **16**, 781. — [2]) Ber. **28**, 2589—2597. — [3]) Daselbst, S. 2583.

(in einem Falle wurde mit Vortheil solches von 94° benutzt) zu erwärmen, damit sich der entwickelte Wasserdampf nicht verdichtet und die Vorlage mit einigen Chlorcalciumröhren zu versehen. Der flüssige Inhalt der Vorlage erstarrt meistens leicht, besonders in der Winterkälte. Die krystallisirte, zwischen abgekühltem Papier abgeprefste Milchsäure schmilzt bei 18°. Sie ist sehr zerfliefslich. Versuche ergaben, dafs sie allmählich mehr als ihr eigenes Gewicht Wasser anzieht. Der Gehalt an $C_3H_6O_3$ wurde stets alkalimetrisch bestimmt. Der Siedepunkt des reinen *Lactids* (Schmelzp. 125°), der bei diesem Anlafs bestimmt wurde, lag bei 141 bis 142° (15 mm) oder 138° (12 mm); bei sehr niedrigen Drucken sublimirt es schon unterhalb des Schmelzpunktes, so bei 1,5 mm vollständig bei 95 bis 96°. — Noch nähere Details müssen aus der Abhandlung ersehen werden. *S.*

T. Purdie und J. W. Walker. Darstellung der activen Milchsäuren und die Drehung ihrer Metallsalze in Lösung [1]. — Bei dem Versuch, gröfsere Mengen activer Milchsäure nach dem früher beschriebenen Verfahren [2] darzustellen, stiefsen die Verfasser auf grofse Schwierigkeiten, die eingehend dargelegt werden. Es mufsten deshalb Abänderungen des Verfahrens getroffen werden. 1. *Gewinnung des activen Zinkammoniumlactats.* Nach den Untersuchungen von Wyrouboff, van't Hoff u. A. mufs zur Trennung einer racemischen Verbindung durch Krystallisation letztere über oder unter einer gewissen Temperatur, dem Uebergangspunkt, bewirkt werden, je nachdem die Mischung der activen Formen die beständige Form des Gleichgewichts bei hoher oder niederer Temperatur bildet. Im Falle des Zinkammoniumlactats bildet die racemische Form, welche $3H_2O$ enthält, das beständige System bei niedrigeren Temperaturen. Eine Mischung gleicher Theile der activen Salze (welche $2H_2O$ enthalten) müfste daher durch Zufügung der berechneten Menge kalten Wassers in das racemische verwandelt werden. Es werden Versuche beschrieben, welche dies zu bestätigen scheinen. Eine übersättigte Lösung von Zinklactat in Ammoniumlactat wurde zu einem Theil mit dem Gemisch der activen Formen, zum anderen mit der racemischen Form des Doppelsalzes geimpft: aus ersterer Lösung krystallisirten nur 3,5 g, aus letzterer 24 g heraus. Auch dies spricht dafür, dafs die racemische Form bei gewöhnlicher Temperatur das stabile Gleichgewicht bildet. Beim Arbeiten in der Wärme stellt sich

[1] Chem. Soc. J. 67, 616—640; Chem. News 71, 278. — [2] JB. f. 1893, S. 723.

aber eine neue Schwierigkeit ein: die Zinkammoniumsalze krystallisiren nicht aus heifser Lösung, die überschüssiges Ammoniumlactat enthält, und doch ist ein solcher Ueberschufs nöthig, weil sie sich sonst in Ammoniumlactat und Zinklactat spalten. Es mufsten daher kalte, gesättigte Lösungen angewendet werden. Eine Lösung, welche in 2 Liter 1000 ccm Milchsäure ($d = 1,21$) und 560 g Zinklactat enthält[1]) wird bis zur vollständigen Lösung des letzteren gekocht, schnell gekühlt, mit activem Zinkammoniumsalz geimpft und ohne Reibung der Gefäfswände umgerührt. Nach 12 bis 24 Stunden sind etwa 100 g actives Salz ausgeschieden. Es wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das Filtrat wird mit 100 g Zinklactat gekocht, auf das ursprüngliche Volum gebracht und nun mit dem Keim des entgegengesetzt drehenden Doppelsalzes versetzt, worauf eine Krystallisation von diesem erfolgt. In dieser Weise wurden durch zwölf Krystallisationen 610 g rechts- und 612 g linksdrehendes Salz erhalten, das durchschnittlich 90 Proc. active Substanz enthielt. Die Gründe etwaiger Störungen bei diesem Verfahren sowie deren Beseitigung werden dargelegt. 2. *Umkrystallisiren der activen Zinkammoniumlactate.* Zur Reinigung des Zinkammoniumlactats wird je nach ihrem Gehalt an activem Salz ein verschiedenes Verfahren angewendet, wie aus dem Original zu ersehen ist. Das specifische Drehungsvermögen des Salzes wächst mit abnehmender Concentration und mit steigender Temperatur. Für eine 8 proc. Lösung ist $[\alpha]_D^{20^0} = -5,44^0$, $[\alpha]_D^{14^0} = -5,84^0$. 3. Die *Darstellung von reinem, activem Zinklactat* beruht auf der Spaltung des Zinkammoniumsalzes durch Wasser. Man löst das reine Doppelsalz durch Schütteln mit $2^1/_2$ Thln. kaltem Wasser, filtrirt schnell in etwa Ungelöstem (inactivem Salz) und läfst einige Stunden stehen. Man sammelt das abgeschiedene Zinklactat, wäscht es oberflächlich und krystallisirt es aus heifsem Wasser (durch Abdampfen oder Kühlen) um, bis der Krystallwassergehalt $2 H_2O$ entspricht (12,88 Proc.). Dieses Kriterium ist schärfer als die Bestimmung der specifischen Drehung ($6,3^0$ bei 10^0), welche mit der Temperatur steigt. Für die Aufarbeitung der Mutterlaugen wird eine Methode beschrieben. In dieser Weise wurden mehrere Kilogramm beider activen Salze gewonnen. 4. *Metallsalze der activen Milchsäuren.* Die Milchsäuren wurden aus den Zinksalzen durch Fällung mit Kalk, Zersetzung der Kalksalzlösung mit der berechneten Menge Schwefel-

[1]) Aus der Beschreibung ist nicht zu ersehen, in welcher Weise die Milchsäure in das Ammoniumsalz übergeführt wird.

säure, Eindampfen des Filtrates und Ausziehen mit Aether abgeschieden. Von jedem Salz wurde nur *eine* der activen Formen dargestellt. Die Darstellung geschah durch Erwärmen der wässerigen Säurelösung mit den überschüssigen Carbonaten bis zur neutralen Reaction. *Lithium-l-lactat*, $C_3H_5O_3Li + {}^1/_2H_2O$, krystallisirt aus einem dünnen Syrup in perlglänzenden Blättchen. *Calciumsalz-d-lactat*, $(C_3H_5O_3)_2Ca + 4^1/_2H_2O$, in Uebereinstimmung mit Wislicenus[1]. *Strontium-l-lactat*, $(C_3H_5O_3)_2Sr + 4H_2O$. Krystallisirt aus syrupdicker Lösung in opaken Massen mikroskopischer Prismen, aus verdünnterer auf Zusatz von Alkohol in gröfseren, durchscheinenden Prismen. Es verliert bei 100° $3H_2O$, den Rest bei 125°. *Magnesium-d-lactat*, $(C_3H_5O_3)_2Mg + 3^1/_2H_2O$, wird aus concentrirter wässeriger Lösung als ein krystallinisches Pulver erhalten. Es verliert über Schwefelsäure $1^1/_2H_2O$, den Rest bei 125°. *Cadmium-d-lactat*, $(C_3H_5O_3)_2Cd + 1^1/_2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten, durchsichtigen Prismen. Das Krystallwasser wird noch bei 190° nicht ganz abgegeben. *Silber-d-lactat*, $C_3H_5O_3Ag$ (über Schwefelsäure getrocknet), krystallisirt aus Wasser in langen, durchsichtigen Prismen. Alkohol verwandelt die wässerige Lösung in eine Gallerte, die zu einer Krystallmasse wird. Beim Kochen schwärzen sich die Lösungen schnell. Die *Drehung* der vorstehenden und anderer Salze wurde meistens in normaler Concentration oder deren Bruchtheilen (1, $^2/_5$, $^1/_5$, $^1/_{10}$) bestimmt. Innerhalb dieser Grenzen der Concentration drehen alle Salze entgegengesetzt den in ihnen enthaltenen Säuren. Aufser wässerigen wurden von einigen Salzen auch alkoholische, von der Mehrzahl wässerig-alkoholische Lösungen untersucht. Die Resultate sind sowohl tabellarisch als in Curventafeln dargestellt.

Conc.	1	$^2/_5$	$^1/_5$	$^1/_{10}$	Conc.	1	$^2/_5$	$^1/_5$	$^1/_{10}$
Li . .	11,65	12,94	13,50	14,00	Ba . .	8,60	10,94	11,75	12,50
Na . .	12,20	12,94	13,25	14,00[2]	Mg . .	5,56	8,63	10,25	10,25
K . .	12,90	13,63	13,75	14,00	Zn . .	7,33	9,44	11,13	12,50
Ag . .	14,40[3]	14,38	14,00	13,25	Cd . .	11,20	12,63	13,38	13,25
Ca . .	1,28	4,88	6,25	6,50	$ZnNH_4$	5,73	8,69	10,88	12,50
Sr . .	6,75	9,94	11,25	15,25					

[1]) JB. f. 1873, S. 557. — [2]) Conc. = 0,075-normal. — [3]) Conc. = $^1/_2$-normal.

Als Abscissen sind in letztere die Concentrationen, als Ordinaten die molekularen Drehungen $[\alpha]_D \frac{M}{100}$ eingetragen. In wässeriger Lösung ergeben sich folgende *molekularen Drehungen*[1]) für die Concentration normal, $^2/_5$-, $^1/_5$-, $^1/_{10}$-normal. In allen Fällen nähern sich, wie besonders aus der graphischen Darstellung zu ersehen ist, die Drehungen einem Maximum, das für die Alkalisalze bei etwa 14,5° liegt; diese Zahl kann daher als molekulare Drehung des Milchsäureions betrachtet werden. Das Gewicht des Kations (7, 23, 39 und auch Ag = 108) hat in dieser Gruppe auf die Drehung keinen merklichen Einflufs im Gegensatz zu Guye's Theorie. In alkoholischer Lösung ist der Einflufs der Concentration (g in 100 ccm) auf die Drehung viel stärker, z. B. beim Natrium-l-lactat:

$$c = 23{,}208 \quad 19{,}790 \quad 11{,}200 \quad 9{,}294 \quad 7{,}467 \quad 5{,}600$$
$$[\alpha]_D \frac{M}{100} = -2{,}55^\circ \quad -2{,}49 \quad -0{,}90 \quad -0{,}54 \quad +1{,}50 \quad +2{,}80$$
$$c = 2{,}240 \quad 1{,}120 \quad 0{,}560$$
$$[\alpha]_D \frac{M}{100} = +10{,}00 \quad +16{,}00 \quad +23{,}00.$$

Für die weitere Discussion der Resultate, auf die hier nur verwiesen werden kann, war die Kenntnifs des elektrolytischen Dissociationsgrades der angewendeten Lösungen erforderlich. Zu diesem Zwecke wurde der Gefrierpunkt der Lösungen bestimmt und aus der Gefrierpunktserniedrigung Δ die Dissociation in Procenten α nach der Formel

$$\alpha = \frac{100\,(\Delta - \Delta_0)}{(n-1)\Delta_0}$$

abgeleitet. Die Werthe von α sind in folgender Tabelle enthalten:

Concentr.	Li l-Lactat	Ca d-Lactat	Sr l-Lactat	Ba d-Lactat	Mg d-Lactat	Zn l-Lactat
normal . .	95,8	—	43,4	59,4	40,2	—
$^2/_5$ normal .	84,4	—	55,3	69,8	—	17,8
$^1/_5$ „ .	85,9	50,8	62,8	77,5	53,4	25,0
$^1/_{10}$ „ .	86,3	60,5	64,7	79,5	60,5	34,7

Endlich wurden noch die Gefrierpunkte einer Anzahl von Lösungen optisch activer Salze mit solchen gleicher Concentration von inactiven verglichen, um zur Lösung der Frage, ob und inwieweit

[1]) Die Molekulargewichte sind die der wasserfreien Salze.

die racemischen Verbindungen in der Lösung gespalten sind, beizutragen. Es wurden keine merklichen Unterschiede beobachtet. *S.*

F. Hoppe-Seyler und Fr. Araki. Ueber die Einwirkung der bei Sauerstoffmangel im Harne ausgeschiedenen Milchsäure auf polarisirtes Licht und die Rotationswerthe activer Milchsäuren im Allgemeinen [1]. — Die Abhandlung enthält genauere Bestimmungen der Drehung der *r*- und *l-Milchsäure*, sowie ihrer Lithium-, Calcium- und Zinksalze, deren Drehung der der freien Säure entgegengesetzt ist. Die Lithiumsalze, ursprünglich in anderer Absicht dargestellt, eignen sich wegen ihrer guten Krystallisation, ihrer Leichtlöslichkeit, Wasserfreiheit und relativ starker Drehung besonders zur Bestimmung der Circularpolarisation von Milchsäure; beim Abdampfen ihrer wässerigen oder alkoholischen Lösungen scheiden sie unter eigenthümlichen Spritzeln Krystalle aus, beim längeren Erkalten ihrer gesättigten Lösungen kann man ziemlich grofse, dünne, stark doppeltbrechende Tafeln erhalten, die dem Cholesterin ähnlich sehen. Die freie d- und l-Milchsäure zeigen keineswegs gleiches Drehungsvermögen:

	Nr.	Gramm Säure in 100 ccm	Temp.	$[\alpha]_D$
d-Milchsäure aus Fleischextract	1	39,850	11,5	+ 3,512 [2]
	2	22,902	11,5	+ 2,530
	3	11,194	16,0	+ 1,565
			10,5	+ 1,888
			13,0	+ 1,671
l-Milchsäure aus Pepton und Glucose durch Vibrionengährung	4	12,429	23,3	— 4,727
	5	6,565	23,6	— 5,864

Im Folgenden sind die Tabellen für die Lösungen der milchsauren Salze auszugsweise wiedergegeben. Die Temperaturen sind fortgelassen, da sie nach der Verfasser Meinung keinen deutlichen Einflufs auf die Stärke der Rotation ausüben. Man ersieht daraus, dafs, was schon Wislicenus [3] fand, die Drehung mit abnehmender Concentration zunimmt, sowie dafs d- und l-milchsaure Salze derselben Base gleich stark drehen. Die Drehung der d-Milchsäure aus dem Harne von Kaninchen, die mit CO vergiftet waren oder sauerstoffarme Luft athmeten [4], war gleich der aus Fleischextract bereiteten.

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 365—376. — [2]) Mittel aus zwei Beobachtungen. — [3]) Ann. Chem. 167, 302 ff.; JB. f. 1873, S. 553. — [4]) Vgl. Araki, Zeitschr. physiol. Chem. 19, 422.

	Nr.	Gramm in 100 ccm Lösung	$[\alpha]_D$ des Salzes	Daraus berechnete $[\alpha]_D$ der Milchsäure [1])
Calcium-d-lactat . . .	1	6,2514	— 3.852	+ 4,665
	2	4,1373	— 5,059	+ 6,127
Zink-d-lactat	1	9,0783	— 6,563	+ 8.862
	4	6,5313	— 6,844	+ 9,242
	6	4,1830	— 7,552	+ 10,198
Zink-l-lactat	7	6,8740	+ 6,843	— 9,240
	8	3,3375	+ 7.506	— 10,135
Lithium-d-lactat . . .	1	23,9650	— 8,998	+ 9,598
	4	9,5458	— 11.209	+ 11,956
	7	4,9841	— 11,912	+ 12,709
Lithium-l-lactat . . .	8	8,5484	+ 11,905	— 12,701
	11	3,4820	+ 12,655	— 13,498

S.

P. Frankland und J. Henderson. Einige Esterderivate der Fleischmilchsäure [2]). — Aus *Fleischmilchsäure*, die durch die Gährungsmethode von P. Frankland und Mac Gregor [3]) erhalten war, wurden nachstehende Ester dargestellt und auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht.

Ester	Siedepunkt (uncorr.)	Dichte 15°/15°	Specif. Drehung $[\alpha]_D^{15^0}$	Molekul. Drehung $\frac{M[\alpha]_D}{100}$	$[\delta]_D = \frac{\alpha}{L}\sqrt[3]{\frac{M}{d}}$	Asymmetrieproduct $P.16^0$
Fleischmilchsäuremethylester	143—145	1,1017	— 6,86	— 7,13	— 34,4	79,16
Fleischmilchsäureäthylester	152—154	1,0414	— 8,66 (bei 16,5°)	— 10,22	— 43,7	73,84
Acetylfleischmilchsäuremethylester .	170—171,5	1,0957	— 43,41	— 63,38	— 242,9	0
Acetylfleischmilchsäureäthylester . .	179,5-180,5	1,0327	— 41,47	— 66,35	— 232,9	198,6
Benzoylfleischmilchsäureäthylester . .	154—155,5 (bei 15 mm)	1,1164 (14,9°/14,9°)	+ 22,22	+ 49,33	— 144,7	416,2

[1]) Im Original sind diese Zahlen aus einem unersichtlichen Grunde mit demselben Vorzeichen versehen wie die Drehungen der Salze. — [2]) Chem. News 71, 207. — [3]) JB. f. 1893, S. 2011.

Die Ergebnisse werden discutirt und mit den bei den Estern der activen Glycerinsäure [1]), Diacetyl- und Dibenzoylglycerinsäure erhaltenen verglichen. Im Allgemeinen zeigt sich Analogie in der Aenderung der Constanten mit wechselnder Zusammensetzung. *S.*

Ph. A. Guye und Ch. Jordan. Zerlegung der α-Oxybuttersäure [2]). — Die aus α-Brombuttersäure durch Barythydrat dargestellte [3]) *α-Oxybuttersäure*, $CH_3-CH_2-CH(OH)COOH$, ist eine racemische Verbindung. Zur Zerlegung derselben in ihre optisch activen Componenten eignet sich am besten das *Brucinsalz.* Aus den Lösungen desselben krystallisirt zuerst das Salz der l-Säure, dann Gemische von links- und rechtsdrehender, zuletzt bleibt d-Salz in der Mutterlauge. Aus 105,7 g racemischer Oxybuttersäure wurden 34,8 g l-Säure erhalten = 66 Proc. der berechneten Menge. Das linksdrehende *Ammoniumsalz* hat $[\alpha]_D = -13,9^{\circ}$, der *l-Oxybuttersäureisobutylester* $[\alpha]_D = -7,7^{\circ}$. Er siedet bei 190 bis 200° und hat das spec. Gew. 0,919 bei 15°. Die aus den Mutterlaugen dargestellte *d-Oxybuttersäure* gab einen Isobutylester von $[\alpha]_D = +5,7^{\circ}$, enthielt also etwa 74 Proc. active Säure. *S.*

Ph. A. Guye und Ch. Jordan. Derivate der activen α-Oxybuttersäure [4]). — Die *Ester der l-α-Oxybuttersäure* wurden mittelst der Alkohole und Chlorwasserstoffgas bereitet und durch fractionirte Destillation gereinigt, wobei sie ganz unverändert bleiben. Ihre Eigenschaften ergeben sich aus der folgenden Tabelle.

Oxybutyrate	Siedepunkt	Dichte bei 15°	Specifische Drehung $[\alpha]_D$	Producte der Asymmetrie $P \times 10^6$
Aethyl	169°	0,978	— 1,9	319
n-Butyl	200°	0,982	— 9,7	309
Isobutyl	197°	0,965	— 7,7	309
r [5])-Amyl	209°	0,950	— 8,5	286
Heptyl	245°	0,928	— 6,1	233
Octyl	255°	0,916	— 5,3	209

Das Maximum von *P* (330) entspricht dem Propylester. Es fällt mit dem Maximum der Drehung *nicht* zusammen. Eine zweite Tabelle enthält die specifischen Drehungen verschiedener Ester

[1]) JB. f. 1893, S. 42 u. 742. — [2]) Compt. rend. 120, 562—565. — [3]) Markownikoff, JB. f. 1870, S. 657. — [4]) Compt. rend. 120, 632—635. — [5]) r bedeutet die racemische Form.

aus r-, d- und l-Oxybuttersäure einerseits und r- oder l-Amylalkohol ($[\alpha]_D = -4,4^0$) andererseits.

Ester aus	$[\alpha]_D$
1. r-Oxybuttersäure und l-Amylalkohol	+ 1,5°
2. l-Oxybuttersäure und r-Amylalkohol	— 8,5°
3. l-Oxybuttersäure und l-Amylalkohol	— 7,3°
4. d-Oxybuttersäure und l-Amylalkohol	+ 8,1°

Diese Zahlen bilden einen neuen Beweis für die Superposition der Wirkungen der im Molekül vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatome. So kommt die Drehung des Esters 3 der algebraischen Summe der Drehungen von 1 und 2 (= — 7,0°) nahezu gleich. Auch der Ester 4 fügt sich dieser Regel, wenn man berücksichtigt, dafs die d-Oxybuttersäure nur 74 Proc. active Säure enthält (s. oben). *S.*

Ph. A. Guye und Ch. Jordan. Ester der activen α-Oxybuttersäuren [1]). — Die Verfasser haben die Drehung weiterer Ester der activen Oxybuttersäuren untersucht:

I. *Ester der Acetyl-l-oxybuttersäure*, $C_2H_5CH(O.COCH_3)COOR$.

R =	n-Butyl	Isobutyl	Heptyl	Oktyl
$[\alpha]_D$ =	— 27,9	— 30,7	— 21,8	— 18,6

II. *Säurederivate des d-Oxybuttersäureisobutylesters*, $(C_2H_5)CH(OA)COOC_4H_9$.

A	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ corrigirt [2])
Acetyl	+ 27,9	+ 27,9 [3])
Propionyl	+ 20.5	+ 27,7
Butyryl	+ 18,0	+ 24,4
Valeryl	+ 13,9	+ 18,7
Capronyl	+ 12,1	+ 16,1
Nonanoyl	+ 9,0	+ 12.1
Benzoyl	— 0,89	— 1,2

III. *Halogen- und Nitroderivate aus l-Oxybuttersäureisobutylester.*

	α-Chlorbuttersäure-isobutylester	α-Brombuttersäure-isobutylester	Nitrirter Isobuttersäure-isobutylester
$[\alpha]_D$ =	— 10,5	+ 8,2	— 43,2

[1]) Compt. rend. 120, 1274—1276. — [2]) Auf 100 proc. d-Säure. — [3]) Die vorstehenden Zahlen sind identisch. Druckfehler?

IV. *Condensationsproducte mit Aldehyden* [1]).

1. *Methylenderivat der l-Säure*, $\begin{array}{c} C_2H_5-CH\text{———}CO \\ | \qquad\qquad | \\ O-CH_2-O \end{array}$, $[\alpha]_D = -5{,}9$.

2. $\begin{array}{c} C_2H_5-CH\text{———}CO \\ | \qquad\qquad | \\ O-CH-O \\ | \\ C_2H_5-CH-CH_3 \end{array}$ a) d-Säure und r-Valeraldehyd: $[\alpha]_D = +6{,}5$.
b) d-Säure und d-Valeraldehyd: $[\alpha]_D = +8{,}4$.

V. *Valeryloxybutyrate des Amyls*, erhalten durch Einwirkung von Valerylchlorid auf Amyloxybutyrat und zwar aus

	$[\alpha]_D$
a) r-Oxybuttersäure, r-Amylalkohol und activem Chlorid	+ 0,1
b) r-Oxybuttersäure, activem Amylalkohol und r-Chlorid	+ 0,6
c) activer Oxybuttersäure, activem Amylalkohol und r-Chlorid . . .	— 15,3
d) activer Oxybuttersäure, activem Amylalkohol u. activem Chlorid	— 15,1

Nach dem Gesetz der Superposition müfste die Drehung der letzten Verbindung gleich der Summe der Drehungen von a, b und c (= — 14,6) sein. Es wird gezeigt, dafs die vorstehenden Beobachtungen im Widerspruch mit der vereinfachten Formel des Asymmetrieproductes stehen, und weitere Discussion der Resultate in Aussicht gestellt. *S.*

A. Werner und F. Bial. Ueber Hydroxylaminisobuttersäure [2]). — Fortsetzung der Untersuchung von A. Werner und E. Sonnenfeld [3]) über Hydroxylaminfettsäuren. Erhitzt man 1 Mol. Benzenylamidoxim mit 1 Mol. α-Bromisobuttersäureester und 2 Mol. Alkali in alkoholischer Lösung vier Stunden auf dem Wasserbad, so entstehen gleichzeitig *α-benzenylamidoximisobuttersaures Kali*, $C_6H_5-C(NH_2)=N-O-C(CH_3)_2.COOK$, *α-Benzenylamidoximisobuttersäureesoanhydrid*, $C_6H_5-C(NH)-N-O-C(CH_3)_2CO$, und *α-Benzenylamidoximisobuttersäureäthylester*, $C_6H_5C(NH_2)=N-O-C(CH_3)_2COOC_2H_5$. Nach Verdunstung des Alkohols werden die ersten beiden Producte durch verdünnte Natronlauge ausgezogen, das rückständige Oel wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei etwas *Dibenzenylazoxim*, $C_6H_5-C{<}{}^{N}_{N-O}{>}C-C_6H_5$, ungelöst bleibt. Die Lösung enthält den *salzsauren Benzenylamidoximisobuttersäureester*, der, entsprechend gereinigt, schöne, bei 154 bis 155° schmelzende Krystalle bildet, löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroin. Durch Erwärmen derselben mit Kalilauge

---

1) Nach Henry, Compt. rend. 120, 333. — 2) Ber. 28, 1374—1379. — 3) JB. f. 1894, S. 896.

und Ausziehen mit Aether wird der freie *Ester* erhalten. Er schmilzt bei 37 bis 38°, ist leicht löslich in Aether und Benzol, weniger in Alkohol, nicht in Ligroin. Das *Esoanhydrid*, das Hauptproduct der Reaction, wird aus der alkalischen Lösung (s. oben) durch Salzsäure als bald erstarrendes Oel gefällt. Es krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, grofsen Tafeln vom Schmelzp. 112°, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Durch fünfstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120 bis 130° wird es in *salzsaurer α-Benzenylamidoximisobuttersäure*, $C_6H_5-C(NH_2.HCl)=N-O-C(CH_3)_2COOH$, verwandelt, die aus der vorsichtig concentrirten Lösung in prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 182 bis 185° anschiefst, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die *α-Benzenylamidoximisobuttersäure* wird am besten durch Verseifung ihres Esters in der Kälte und vorsichtiges Fällen mit Salzsäure dargestellt. Sie krystallisirt in zarten Nadeln, die bei 111 bis 112° schmelzen (wahrscheinlich unter Bildung des Esoanhydrids) und sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol lösen. *α-Benzenylchloroximisobuttersäure*, $C_6H_5.CCl=N-O-C(CH_3)_2COOH$, wird durch Diazotiren der salzsauren Benzenylamidoximisobuttersäure in Gestalt weifser Blättchen vom Schmelzp. 81° erhalten, sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol und Aether, schwer in heifsem Wasser. *Bromwasserstoffsaure α-Benzenylamidoximisobuttersäure*, durch dreistündiges Erhitzen des Esoanhydrids mit Bromwasserstoffsäure auf 110° erhalten, bildet grofse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. Durch Behandlung derselben mit Natriumnitrit wird *α-Benzenylbromoximisobuttersäure*, $C_6H_5.CBr=N-O-C(CH_3)_2COOH$, erhalten, die aus der Lösung in Eisessig durch Wasser in Blättchen vom Schmelzp. 80° gefällt wird, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, unlöslich in Wasser. Natriumäthylat führt sie (ebenso die entsprechende Chlorverbindung) in die ölige *Aethoxybenzoximisobuttersäure*, $C_6H_5-C(OC_2H_5)=N-OC(CH_3)_2COOH$, über, welche durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Benzoësäureester und *salzsaure α-Hydroxylaminisobuttersäure*, $(CH_3)_2C(ONH_2)COOH, HCl$, gespalten wird. Letztere hinterbleibt beim Verdunsten der mit Aether extrahirten Lösung in schönen Prismen vom Schmelzp. 160 bis 162°, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösen. Die daraus mittelst Silberoxyd dargestellte *α-Hydroxylaminbuttersäure* bildet Krystalldrusen vom Schmelzp. 137°, die sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether, Benzol und Ligroin nicht lösen. Das *salpetersaure Salz* bildet leicht

lösliche Nadeln vom Schmelzp. 140°, das *schwefelsaure Salz* schwerer lösliche Blättchen vom Schmelzp. 185 bis 188°. *S.*

S. Reformatsky und B. Plesconossoff. Die Einwirkung eines Gemenges von Zink- und Bromisobuttersäureester auf Aceton. Synthese der Tetramethyläthylenmilchsäure [1]. — Während Monochloressigester mit Zink und Ketonen äufserst langsam reagirt [2], tritt beim Uebergiefsen von Zink mit einer kühl gehaltenen Mischung gleicher Moleküle *Bromisobuttersäureester* und Aceton schon innerhalb einiger Tage Reaction ein, in Folge deren die Mischung bedeutend dicker und gelblich wird. Nach einer Woche wurde sie zwei Stunden lang auf 60 bis 70° erwärmt, mit Wasser zersetzt, zur Auflösung des Zinkhydroxyds mit Schwefelsäure angesäuert, die aufschwimmende Oelschicht mit Wasser getrocknet und fractionirt. So gelingt die Abscheidung einer Fraction vom Siedep. 196 bis 197°, die eine dicke, gelbliche, angenehm riechende Flüssigkeit von der Formel $C_9H_{18}O_3$, d. h. der des *Esters der Tetramethyläthylenmilchsäure*, bildet. Die Reaction verläuft nach den Gleichungen:

1. $(CH_3)_2CO + Zn + BrC(CH_3)_2COOR = (CH_3)_2C(OZnBr) . C(CH_3)_2COOR$;
2. $(CH_3)_2C(OZnBr)C(CH_3)_2COOR + H_2O = (CH_3)_2C(OH)C(CH_3)_2COOR + Zn(OH)Br$.

Durch Verseifung des Esters mit Barythydrat wird die zuerst syrupartige, im Exsiccator krystallisirende *Tetramethyläthylenmilchsäure*, $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2C(OH)C(CH_3)_2COOH$, erhalten, deren Menge nur etwa 25 Proc. der berechneten beträgt. Sie krystallisirt auch aus Petroläther (Siedep. 110 bis 120°), ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 152 bis 153° und siedet unter partieller Zersetzung bei 192 bis 193°. Mit Wasserdampf ist sie nur wenig flüchtig. Das *Natriumsalz*, *Calciumsalz*, $(C_7H_{13}O_3)_2Ca$ (Warzen, mikroskopische Täfelchen), *Baryumsalz* (aus syrupdicker Lösung in strahligen Krystallaggregaten, die im Exsiccator verwittern), *Zinksalz*, *Bleisalz* (beim Abdampfen sich in Tropfen, bei langsamem Verdunsten in vierseitigen Prismen abscheidend) und *Silbersalz* (aus heifser Lösung kurze, glänzende Prismen) sind in Wasser löslich (das letzte ziemlich schwer). Durch Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) wird die Säure in Kohlensäure und *Dimethylisopropylcarbinol*, $(CH_3)_2$ $-C(OH)-CH(CH_3)_2$, vom Siedep. 115,5 bis 117° (742 mm) zersetzt. Die syrupartige, nicht ganz reine Oxysäure liefert bei

---

[1] Ber. 28, 2838—2841; J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 568—577. — [2] JB. f. 1887, S. 1572.

dieser Reaction nur wenig des Carbinols, daneben viel *Isobuttersäure* und *Tetramethyläthylen*, C_6H_{12}, das durch seinen Siedep. 72 bis 74° und das bei ca. 140° schmelzende Dibromid identificirt wurde. Dasselbe ist aus dem Carbinol durch Austritt von Wasser entstanden $[(CH_3)_2-C(OH)CH(CH_3)_2 = H_2O + (CH_3)_2C=C(CH_3)_2]$. Beim Erwärmen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure giebt die Oxysäure neben Kohlensäure das dem Carbinol entsprechende, bei 140 bis 143° siedende *Jodür*, $(CH_3)_2=CJ-CH(CH_3)_2$, das durch Kochen mit Bleioxyd und Wasser in das Carbinol verwandelt wird. *S.*

S. Reformatsky. Die Einwirkung eines Gemenges von Zink und Bromisobuttersäureester auf Isobutyraldehyd. Synthese der secundären β-Oxysäuren [1]. — Diese Reaction verläuft analog der im vorigen Artikel beschriebenen und führt zur *α-Dimethyl-β-isopropyläthylenmilchsäure*, $(CH_3)_2CH-CH(OH)-C(CH_3)_2COOH$. Zuerst wird der Ester der Säure erhalten gemäfs den Gleichungen:

1. $(CH_3)_2CH-CHO + Zn + CBr(CH_3)_2COOR$
$= (CH_3)_2CH-CH(OZnBr)-C(CH_3)_2COOR$,

2. $(CH_3)_2CH-CH(OZnBr)-C(CH_3)_2COOR + 2H_2O$
$= (CH_3)_2CH-CH(OH)-C(CH_3)_2COOR + Zn(OH)_2 + HBr$.

Die Ausführung der Reaction gleicht ebenfalls der vorstehend beschriebenen. Der Ester bildet eine gelbliche, ziemlich dicke Flüssigkeit von angenehmem Geruch; er siedet bei 160° (140 mm) resp. 221 bis 222° (738,5 mm). Daneben entsteht Isobuttersäureester. Die durch Verseifung mit Barythydrat dargestellte Säure krystallisirt aus wässerigem Alkohol in glänzenden, prismatischen Krystallen (mikroskopische, sechseckige Täfelchen). Sie schmilzt bei 92°, ist optisch inactiv, am leichtesten in Alkohol löslich, schwerer in Aether, am schwersten in Wasser (100 Thle. lösen bei 19° 2,03 Thle. Säure). Die Salze sind in Wasser sämmtlich löslich (das *Kupfersalz* schwer, das *Zinksalz* in kaltem leichter, als in heifsem). Nur das *Calciumsalz*, $(C_8H_{15}O_3)_2Ca$, krystallisirt deutlich (mikroskopisch: lange Prismen mit zugespitzten Enden). Das gummiartige *Baryumsalz* ist auch in Alkohol löslich. Hiernach ist die Säure $C_8H_{16}O_3$, welche Fossek [2]) aus Isobutyraldehyd durch alkoholisches Kali erhielt, mit der beschriebenen identisch und ihre Bildung auf Oxydation des aus dem Butyraldehyd gebildeten Aldolcondensationsproductes zurückzuführen: $(CH_3)_2CH . COH + CH(CH_3)_2COH + O = (CH_3)_2-CH-CH(OH)-C(CH_3)_2COOH$. Beim Destilliren der Säure $C_8H_{16}O_3$ mit verdünnter Schwefel-

---

[1]) Ber. 28, 2842—2847. — [2]) JB. f. 1883, S. 951.

säure (1:5) wird neben wenig unveränderter Säure ein *Lacton*, $C_8H_{14}O_2$, erhalten. Reichlicher entsteht dasselbe durch siebenstündiges Erhitzen der Mischung im Rohr bei 140 bis 150°. Bei höherer Temperatur (160°) entstand aufserdem Kohlensäure und das bei 83° siedende *Dimethylisopropyläthylen*, $C_7H_{14} = (CH_3)_2CH-CH=C(CH_3)_2$. Das Lacton ist eine campherartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 209 bis 211°, in Wasser schwer und mit neutraler Reaction löslich. In einer Kältemischung erstarrt es zu feinen Nadeln vom Schmelzp. 53,5 bis 54,5°. Beim Destilliren mit Wasser nimmt zwar der Kolbeninhalt saure Reaction an, aus dem Destillat ist jedoch keine Säure, sondern wieder nur dasselbe Lacton zu gewinnen; ebenso nach dem Lösen in Kalilauge, Ansäuern und Ausziehen mit Aether. Dieses Verhalten spricht dafür, dafs die α-Dimethyl-β-isopropyläthylenmilchsäure unter dem Einflufs der Schwefelsäure zunächst in eine βγ-ungesättigte Säure übergeht, die sich dann in das Lacton verwandelt: $(CH_3)_2CH-CH(OH)-C(CH_3)_2COOH-H_2O=(CH_3)_2C=CH-C(CH_3)_2COOH$ $=(CH_3)_2\overline{C-CH_2-C(CH_3)_2-C}O$ (Brücke –O– zwischen den beiden C). Beim Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure ($D = 1,96$) giebt die Oxysäure dasselbe Lacton, dagegen bei siebenstündigem Erhitzen im Rohr auf 150° Kohlensäure und ein Jodür, $C_7H_{15}J$, dem wahrscheinlich die Formel $(CH_3)_2CJ-CH_2-CH(CH_3)_2$ zukommt. *S.*

A. Barylowitsch. Ueber α-Dimethyl-β-oxyisocapronsäure und Diisopropyloxalsäure [1]. — Wohlbrück [2]) und Hantzsch [3]) haben durch Einwirkung von Natrium auf Isobuttersäureester eine bei 111 bis 112° schmelzende Säure $C_8H_{16}O_3$ erhalten, der sie die Constitution einer *α-Dimethyl-β-oxyisocapronsäure*, $(CH_3)_2CH-CH(OH)-C(CH_3)_2COOH$, zuschreiben. Eine Säure von derselben Formel, jedoch ganz anderen Eigenschaften, hat Reformatsky [4]) durch Einwirkung von Zink auf Bromisobuttersäureester und Isobutyraldehyd dargestellt und als *α-Dimethyl-β-isopropyläthylenmilchsäure* beschrieben. Durch eine genaue Vergleichung der nach Wohlbrück und Hantzsch dargestellten Säure mit der *Diisopropyloxalsäure*, $[(CH_3)_2CH]_2C(OH)COOH$, Markownikoff's [5]), von der ein Originalpräparat zur Verfügung stand, weist Verfasser nach, dafs diese beiden Säuren identisch sind. Die Entstehung von Diisopropyloxalsäure aus Isobuttersäureester durch Natrium wird so gedeutet, dafs zuerst ein Diketon entsteht, das

---

[1]) Ber. 28, 2463—2466. — [2]) JB. f. 1887, S. 1549. — [3]) JB. f. 1888, S. 1772. — [4]) Vgl. das vorangehende Referat. — [5]) JB. f. 1870, S. 646.

nach Art der aromatischen Diketone mit dem Alkali eine Oxycarbonsäure bildet:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2CH-COOC_2H_5\\(CH_3)_2CH-COOC_2H_5\end{matrix} + 2\,Na = \begin{matrix}(CH_3)_2CH-CO\\|\\(CH_3)_2CH-CO\end{matrix} + 2\,NaOC_2H_5;$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2CH-CO\\|\\(CH_3)_2CH-CO\end{matrix} + NaOH = \begin{matrix}(CH_3)_2CH\\(CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!>C(OH)COONa.$$

S.

O. Behrend. Constitutionsbeziehungen zwischen Ricinölsäure- und Oelsäurederivaten [1]. — Der Verfasser versuchte von dem *Chlorketostearinsäureäthylester*, $CH_3(CH_2)_5CHCl.CH_2.CH_2.CO(CH_2)_7COOC_2H_5$, welchen Goldsobel [2]) aus einer *Ketooxystearinsäure* [3]) dargestellt hat, durch Ersetzung des Chlors durch Wasserstoff zu einem Oelsäurederivat zu gelangen. Die Einwirkung von Natriumamalgam führte jedoch durch Abspaltung von Salzsäure zu einer *Ketoölsäure*, der entweder die Formel $CH_3(CH_2)_5.CH:CH.CH_2.CO(CH_2)_7COOH$ oder $CH_3(CH_2)_4CH:CH.CH_2.CH_2.CO(CH_2)_7COOH$ zukommt. Dieselbe schmilzt, aus Alkohol krystallisirt, bei 58° und verbindet sich mit 1 Mol. Brom zu der ölförmigen *Dibromketostearinsäure*, $C_{18}H_{32}Br_2O_3$. Ebenso verlief der Versuch mit freier *Chlorketostearinsäure*, $C_{18}H_{33}ClO_3$, welche durch Sättigen einer Lösung von Ketooxystearinsäure in Eisessig mit Chlorwasserstoff, Eingiefsen in viel Wasser und Umkrystallisiren der abgeschiedenen Flocken aus Alkohol mit dem Schmelzp. 64° erhalten worden war. Dagegen wird diese Säure durch zweistündiges Kochen ihrer eisessigsauren Lösung mit Zinkstaub und wenig Salzsäure zu *Stearolsäure* reducirt, indem aufser der Resubstitution des Chlors eine Abspaltung von Wasser stattfindet. Die Stearolsäure (Schmelzp. 48°) wurde durch Ueberführung in *Ketostearinsäure* nach der Methode von Holt und Baruch [4]) identificirt. Ketostearinsäure (Schmelzp. 76°) selbst bleibt bei derselben Behandlung unverändert. Aus ihrer [von Baruch [5]) aufgestellten] Formel $CH_3(CH_2)_7CO(CH_2)_8COOH$ kann man für die *Stearolsäure* entweder die Formel $(CH_3)(CH_2)_7C:C(CH_2)_7COOH$ oder $(CH_3)(CH_2)_6C:C(CH_2)_8COOH$ ableiten. Da nun die Stearolsäure nach Obigen aus der Chlorketostearinsäure, $CH_3(CH_2)_5CHCl.CH_2.CH_2.CO(CH_2)_7COOH$, entsteht, so ist die zweite Stearolsäureformel ausgeschlossen. *S.*

P. Juillard. Ueber das Triricinoleïn, seine Aether und seine Synthese [6]). — In Folge seines Gehaltes an drei alkoholischen

---

[1]) Ber. 28, 2248—2250. — [2]) Dissert., Berlin 1895. — [3]) JB. f. 1894, S. 911. — [4]) JB. f. 1893, S. 710. — [5]) JB. f. 1894, S. 932. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 13, 240—246.

Hydroxylen kann das *Triricinoleïn* durch Wasserverlust theoretisch eine unbegrenzte Zahl von Aethern bilden, da sich beliebig viele Moleküle an der Reaction betheiligen könnten. Drei derselben hat Verfasser isolirt. 1. Der Aether,

$$\left.\begin{array}{l} OH.C_{17}H_{32}CO_2 \\ O\Big\langle\begin{array}{l}C_{17}H_{32}CO_2\\ C_{17}H_{32}CO_2\end{array} \end{array}\right\} C_3H_5,$$

bildet sich, wenn 40 g Ricinusöl mit 120 g Toluol zwei Stunden gekocht werden; man wäscht die obere Schicht mit verdünnter Salzsäure, dann nochmals mit Wasser, entfernt das Toluol, löst das rückständige Oel in Essigsäure, fällt es aus der Lösung durch Wasser und behandelt es nach dem Waschen und Trocknen mit einer grofsen Menge Petroläther. Hierbei bleibt ein Rückstand (*A*). Aus der Lösung wird der Petroläther durch Dampf entfernt, das rückständige Oel nochmals mit Methylalkohol gewaschen. Dickes Oel vom Molekulargewicht 975 (ber. 914), in allen Verhältnissen löslich in Essigsäure und Petroläther, wenig löslich in Methylalkohol. Durch Verseifung wird ein Gemenge von Ricinus- und Diricinusölsäure erhalten (Molekulargewicht 456, ber. 438). 2. Der obige Rückstand *A*, noch mehrere Male mit Methylalkohol und Ligroin gewaschen, stellt den Aether

$$\left.\begin{array}{l} 4(OH.C_{17}H_{32}CO_2) \\ O\Big\langle\begin{array}{l}C_{17}H_{32}CO_2\\ C_{17}H_{32}CO_2\end{array} \end{array}\right\} (C_3H_5)_2$$

dar. Dickes Oel vom Molekulargewicht 1765 (ber. 1846), in allen Verhältnissen löslich in Essigsäure, wenig in Petroläther, Methyl- und Aethylalkohol (Unterschied von Triricinoleïn). Das durch Verseifung erhaltene Säuregemisch hat das Molekulargewicht 386 (berechnet für 4 Mol. Ricinus- und 1 Mol. Diricinusölsäure 354). 3. Die Aether

$$\left.\begin{array}{l} 2(OH.C_{17}H_{32}CO_2) \\ O\Big\langle\begin{array}{l}C_{17}H_{32}CO_2\\ C_{17}H_{32}CO_2\end{array} \end{array}\right\} (C_3H_5)_2 \quad \text{und} \quad 3\begin{pmatrix}C_{17}H_{32}CO_2\\ C_{17}H_{32}CO_2\end{pmatrix}(C_3H_5)_2$$

entstehen gleichzeitig bei zehnstündigem Kochen von 20 g Ricinusöl mit 100 g Toluol und 20 g Chlorzink. Man wäscht das Product mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser, verdampft das Toluol, löst den Rückstand in wenig Aether und fügt Eisessig zu; das hierdurch gefällte Oel wird mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Dicke, bräunliche Flüssigkeit, in allen Verhältnissen in Ligroin und Aether löslich, fast unlöslich in Methyl- und Aethylalkohol, Eisessig. In Phenollösung ergab sich das Molekulargewicht des Oeles zu 1805 (ber. 1828 bezw. 1810), das des durch Verseifung erhaltenen Säuregemenges zu 500 (ber. 498). Durch Bestimmung des

Jodtiters in alkoholischer Quecksilberjodidlösung wurde ermittelt, dafs die Jodabsorption dieselbe war, wie die der Ricinussäure, so dafs keine Wasserabspaltung innerhalb der einzelnen Moleküle stattgefunden hat. — Durch Erhitzen von 200 g Ricinusölsäure mit 42 g Glycerin erst auf 120°, dann sechs Stunden auf 230° unter beständigem Agitiren wird ein Gemisch von Di- und Triricinoleïn erhalten, welches sich nach der Reinigung (s. Original) wie natürliches Ricinusöl verhält und bei 10° allmählich körnig krystallinisch erstarrt (die Krystalle sind wahrscheinlich Triricinoleïn). Erhitzt man dagegen Ricinusölsäure [1]) mit Glycerin nur auf 170 bis 180°, d. h. nach dem Verfahren von Berthelot für die Synthese der Fette, so werden andere Producte erhalten, besonders Polyricinussäureester des Mono- und Diricinoleïns, welche sich von Ricinusöl durch ihre geringe oder fehlende Löslichkeit in 95 proc. Methyl- und Aethylalkohol unterscheiden. Der einfachste dieser Ester, das Ricinodiricinoleïn,

$$\left.\begin{matrix} OH.C_{17}H_{32}CO.OC_{17}H_{32}CO_2 \\ OHC_{17}H_{32}CO_2 \end{matrix}\right\} C_3H_5.OH,$$

ist mit dem Triricinoleïn isomer, mit dem er noch in der Löslichkeit in Eisessig und der Unlöslichkeit in Ligroin übereinstimmt. Es wird dann noch weiter beschrieben, wie derartige Polyricinusester durch Erhitzen von Ricinusöl mit Ricinusölsäure in verschiedenen Verhältnissen erhalten werden können. *S.*

Ketonsäuren.

J. Guinchant. Leitungsfähigkeit einiger β-Ketonsäureester [2]). — Verfasser bestimmte die Leitungsfähigkeit einiger β-Ketonsäureester bei 25° nach der Methode von Kohlrausch, da bis jetzt nur für den o-Nitrobenzolmalonsäureester [3]) eine vollständige Reihe von Messungen seiner Leitungsfähigkeit vorliegt. Es wurden folgende Werthe gefunden: für das *Acetylaceton*, $\mu_{32} = 2,553$; $\mu_{64} = 3,503$; $\mu_{128} = 4,799$; $\mu_{256} = 6,511$; $\mu_{512} = 8,811$; $\mu_{1024} = 11,143$; $K = 0,00015$; für den *Acetessigsäure-Methyläther*

---

[1]) Die angewendete Ricinusölsäure war von Stearinsäure und Dioxystearinsäure durch Filtriren und dreimaliges Krystallisiren des Baryumsalzes aus verdünntem, zweimaliges aus 95 proc. Alkohol gereinigt. Aus diesem Salze durch Salzsäure abgeschieden, schmolz sie bei + 4 bis 5°. Die nach Krafft (JB. f. 1888, S. 1920) dargestellte Säure enthielt Stearinsäure und Dioxystearinsäure. — [2]) Compt. rend. 120, 1220—1223. — [3]) Walden, Ber. 24, 2025; JB. f. 1891, S. 1678 ff.

$\mu_{64} = 1,761$; $\mu_{128} = 2,346$; für den *Acetessigsäure-Aethyläther* $\mu_{64} = 1,865$; $\mu_{128} = 2,482$; für den *Malonsäure-Methyläther* $\mu_{64} = 0,488$; $\mu_{128} = 0,631$; für den *Cyanessigsäure-Methyläther* $\mu_{32} = 0,312$; $\mu_{64} = 0,384$ und nach einer Stunde 0,575; für das *Malonitril* $\mu_{64} = 0,372$ und nach 15 Stunden 0,622; für den *Acetmalonsäure-Methyläther* $\mu_{128} = 13,73$ nach einer Viertelstunde und 16,00 nach einer halben Stunde; für den *Diacetmalonsäure-Aethyläther* $\mu_{128} = 4,22$ nach einer Viertelstunde und 5,26 nach einer halben Stunde. Hiernach besitzen, wie Verfasser schliefst, nur diejenigen β-Ketonsäureester eine beträchtliche Leitungsfähigkeit, welche nach Brühl und Perkin die gleiche Gruppe $=\underset{|}{C}-OH$ in doppelter Bindung enthalten, wie die Carbonsäuren, Phenole, die normale Cyansäure, das Carbostyril u. s. w. Im weiteren wurden auch die durch Einwirkung eines Säurechlorides auf Cyanessigester bei Gegenwart von Natriumalkoholat entstehenden Säureester zur Untersuchung herangezogen und hier folgende Werthe gefunden: für den *Natriumacetcyanessigsäure-Methyläther*: $\mu_{32} = 65,6$; $\mu_{64} = 70,2$; $\mu_{128} = 72,6$; $\mu_{256} = 74,0$; $\mu_{512} = 76,51$; $\mu_{1024} = 78,06$; $\mu_{1024} - \mu_{32} = 12,44$ (wodurch er als einbasische Säure charakterisirt wird); $\mu_{\infty} = 80,46$ ($\pm$ 0,8); $\alpha' = 80,46 - 49,2 = 31,2$; für den *Acetcyanessigsäure-Methyläther*: $\mu_{\infty} = 31,2 + 325 = 356$; $\mu_{64} = 73,43$; $\mu_{128} = 98,3$; $\mu_{256} = 128,5$; $\mu_{512} = 162,5$; $\mu_{1024} = 199,96$; $K = 0,085$; für den *Natriumacetcyanessigsäure-Aethyläther*: $\mu_{32} = 63,58$; $\mu_{64} = 66,49$; $\mu_{128} = 69,07$; $\mu_{256} = 71,13$; $\mu_{512} = 72,93$; $\mu_{1024} = 74,37$; $\mu_{1024} - \mu_{32} = 10,8$; $\mu_{\infty} = 77,3$ ($\pm$ 03); $\alpha' = 77,3 - 49,2 = 28,1$; für den *Acetcyanessigsäure-Aethyläther*: $\mu_{\infty} = 28,1 + 325 = 353$; $\mu_{64} = 65,05$; $\mu_{128} = 86,56$; $\mu_{256} = 116,02$; $\mu_{512} = 146,23$; $\mu_{1024} = 181,41$; $K = 0,065$; für den *Natriumcyanmalonsäure-Aethyläther*: $\mu_{32} = 59,86$; $\mu_{64} = 64,15$; $\mu_{128} = 66,9$; $\mu_{256} = 69,1$; $\mu_{512} = 70,43$; $\mu_{1024} = 72,02$; $\mu_{1024} - \mu_{32} = 12,16$; $\mu_{\infty} = 74,74$ ($\pm$ 09); $\alpha' = 74,74 - 49,2 = 25,5$; für den *Cyanmalonsäure-Aethyläther*: $\mu_{\infty} = 25,5 + 325 = 350$; $\mu_{64} = 265,30$; $\mu_{128} = 294,85$; $\mu_{256} = 309,05$; $\mu_{512} = 320,75$; $\mu_{1024} = 331,80$; $\mu_{2048} = 330,4$; $K = 3,6$. Die Natriumsalze der Cyanmethinsäuren [1]) verhalten sich bezüglich ihrer Leitungsfähigkeit demnach absolut normal, und diese Säuren folgen, ebenso wie das Acetylaceton, dem Ostwald'schen Gesetze. Ihre aus den thermochemischen Messungen abgeleitete chemische Affinität stimmt mit der aus ihren Leitungsfähigkeiten zu berechnenden völlig überein.

[1]) Siehe Haller über die Methen- und Methinsäuren, Compt. rend. 120, 1193; siehe diesen JB., S. 1125.

Für die homologen Säuren nehmen die Werthe von *K*, und folglich auch die chemische Affinität, mit steigendem Molekulargewicht ab. *Wt.*

J. Guinchant. Verbrennungswärme von einigen β-Ketonäthern [1]). — Die Verbrennungswärme von Ketonen von der Formel $CH_3.COR$ überschreitet die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe H.R um ca. 225 Cal. So beträgt die Differenz zwischen Aceton und Methan 223,7 Cal., zwischen Acetophenon und Benzol 225,4 Cal. Es bedingt also der Ersatz von H durch (CH_3CO) in den neutralen Verbindungen in der Verbrennungswärme eine Erhöhung von 225 Cal. Verfasser hat nun an Methenderivaten den Einfluſs der eintretenden (CH_3CO)-Gruppe geprüft. So betrug zwischen Acetylaceton und Aceton die Differenz 192,3 Cal., Acetylcyanessigsäuremethylester und Cyanessigsäuremethylester 213,4 Cal. Differenz, bei den entsprechenden Aethylestern 207,3 Cal., Acetylmalonsäuremethylester und Malonsäuremethylester Differenz 200,7 Cal., Diacetylessigsäureäthylester und Acetylessigsäureäthylester 218,8, Acetylessigsäuremethylester und Essigsäuremethylester 198,8. In allen Fällen ist diese Differenz geringer als 225. Ferner weist Verfasser darauf hin, daſs die Verbrennungswärme des Acetylacetons (616,3 Cal.) niedriger ist als diejenige der ihm isomeren Säuren (Angelicasäure 635,1, Tiglinsäure 662,6). *Tr.*

Louis Simon. Einwirkung von unsymmetrischen Ketonverbindungen auf primäre aromatische Amine [2]). — Verfasser hat die Frage zu entscheiden gesucht, ob bei der Einwirkung von Brenztraubensäure oder Phenylglyoxylsäure bezw. deren Estern auf primäre Amine stereoisomere Verbindungen entstehen oder nicht. Das Ergebniſs war ein negatives. Es wird zunächst die Darstellung der Brenztraubensäure beschrieben, bei der Verfasser 60 Proc. der theoretischen Ausbeute erhielt. Läſst man Brenztraubensäure auf Anilin bei Anwesenheit von absolutem Aether reagiren, so entstehen drei verschiedene Körper. 1. *Anilbrenztraubensäure*, $CH_3.C(NC_6H_5)COOH$, vom Schmelzp. 126°. 2. *Aniluvitoninsäure* vom Schmelzp. 246°. 3. Ein Körper, der Krystalle vom Schmelzp. 188 bis 190° bildet, beim Erhitzen Chinaldin liefert, dessen Constitution jedoch nicht mit Sicherheit festgestellt ist. Durch verschiedene Färbungen, welche concentrirte Schwefelsäure mit diesen Verbindungen giebt, kann man sie unterscheiden. Analoge Körper wurden mit o- und p-Toluidin, m-Xylidin und

---

[1]) Compt. rend. 121, 354—357. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 334—340; vgl. auch JB. f. 1894, S. 920.

β-Naphtylamin dargestellt. Ihre physikalischen Eigenschaften sind summarisch zusammengefafst. Aus seinen Versuchen zieht nun Verfasser folgendes Resumé: Bei der Einwirkung von Brenztraubensäure auf aromatische primäre Amine bilden sich gleichzeitig mehrere Körper, die weder stereoisomer, noch überhaupt isomer sind. Niemals erhält man Salze der Brenztraubensäure, sondern Anil-Toluylsäuren, die mit concentrirter Schwefelsäure eine charakteristische rothe Färbung gaben. Ein einziges Amin, das α-Naphtylamin, macht eine Ausnahme, es reagirt weder mit der Säuregruppe noch mit der Ketongruppe, sondern bleibt unter den vom Verfasser angewandten Versuchsbedingungen vollkommen unverändert. *Tr.*

L. Simon. Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf unsymmetrische Ketonverbindungen[1]. — Im Anschlufs an seine früheren Versuche[2] hat Verfasser das Verhalten der Aether der Brenztraubensäure gegen primäre Basen studirt. Diese Untersuchungen beziehen sich auf den Aethyl-, Amyl-, Isoamyl-, Allyl- und Benzyläther. Behandelt man solche Aether z. B. mit Anilin, so erhitzt sich die Mischung und es entsteht Anilbrenztraubensäureäther, Wasser und Alkohol werden frei und zwei Moleküle condensiren sich gemäfs der Gleichung $(2\,CH_3COCOOR) + 2\,C_6H_5NH_2 = 2\,H_2O + R(OH) + C_{18}H_{15}N_2O_3R$. Den Brenztraubensäureäthyläther hat Verfasser bereitet, indem er eine äquimolekulare Mischung von absolutem Alkohol und krystallisirter Säure mehrere Stunden am Rückflufskühler erhitzte und dann langsam im Vacuum mit einem Kugelapparate den Aether abdestillirte. Mit diesem Aether reagirt Anilin sehr heftig und man erhält weifse Krystalle von der Formel $C_{20}H_{20}N_2O_3$ vom Schmelzp. 146° neben Aniluvitoninsäure (Schmelzp. 246°):

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_3-\underset{\underset{NC_6H_5}{\|}}{C}.CO.CH_2.\underset{\underset{N.C_6H_5}{\|}}{C}.COOC_2H_5 \end{array}$$

Die Constitutionsformel für den Körper $C_{20}H_{20}N_2O_3$ ist durch die Formel I veranschaulicht. Einen analogen Körper von der Formel $C_{22}H_{24}N_2O_3$ erhält man in weifsen, bei 186° schmelzenden Krystallen, neben einem intermediären Condensationsproduct vom Schmelzp. 140 bis 143°, wenn man Brenztraubensäureäthyläther mit p-Toluidin behandelt. Aus Brenztraubensäureisoamyläther mit Anilin entsteht ein krystallinischer Körper, $C_{23}H_{26}N_2O_3$, vom Schmelzp. 126 bis 127°, in analoger Weise mit p-Toluidin ein

[1] Bull. soc. chim. [3] 13, 474—484. — [2] Vgl. das vorstehende Referat.

weifser Körper, $C_{25}H_{30}N_2O_3$, vom Schmelzp. 140°. Der Allyläther der Brenztraubensäure giebt mit Anilin ein Reactionsproduct, $C_{21}H_{20}N_2O_8$, das bei 136° schmilzt, der Benzyläther reagirt mit Anilin unter Bildung einer bei 173 bis 174° schmelzenden Substanz, $C_{25}H_{22}N_2O_3$. *Tr.*

De Forcrand. Thermochemische Untersuchungen über den Acetessigester[1]). — Verfasser stellte auf Grund des von Harrow[2]) beschriebenen Verfahrens die Natriumverbindung des Acetessigesters dar, indem er 10 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol löste, die gleiche Raummenge wasserfreien Aether zufügte und 56,5 g Acetessigester (mit der gleichen Gewichtsmenge wasserfreien Aethers vermengt) zugab. Durch 8 bis 10 g Wasser läfst sich das Natriumsalz in kleinen Nadeln ausfällen. Es enthält 1 Mol. Wasser. Ueber Schwefelsäure giebt das Hydrat kein Wasser ab, über Phosphorsäureanhydrid betrug der Verlust nach einem Monat $^7/_{18}$, nach zwei Monaten die Hälfte des Wassergehaltes. Die Lösungswärme des Hydrates in Wasser war + 0,20 Cal., die des Salzes mit $^{11}/_{18}$ Mol. Wasser + 1,76 Cal. und die mit $^1/_2$ Mol. Wasser + 2,38 Cal. Daraus wird die Lösungswärme der wasserfreien Natriumverbindung zu + 4,56 Cal. berechnet. Aus dieser Zahl und aus der Lösungswärme des reinen Acetessigesters und dessen Neutralisationswärme durch Natronlauge, welche zu + 1,25 Cal. bezw. + 7,32 Cal. gefunden wurden, können die folgenden Gleichungen berechnet werden:

$C_6H_{10}O_3$ flüssig + Na fest = H Gas + $C_6H_9NaO_3$ fest + 47,09 Cal.
$C_6H_{10}O_3$ flüssig + NaOH fest = H_2O fest + $C_6H_9NaO_3$ fest + 15,22 Cal.

Aus dem ersten für den flüssigen Acetessigester gefundenen Wärmewerth wird nach Analogien durch Abzug von 7 Cal. der entsprechende Wärmewerth für den festen Ester zu 39 bis 40 Cal. ermittelt. Von dem Neutralisationswerth der Säuren und der tertiären Alkohole, welche für festes Natrium bei den ersteren im Minimum + 50 Cal., bei den letzteren + 28 Cal. beträgt, weicht diese Zahl bedeutend ab; sie stimmt dagegen mit dem für festes Phenol zu + 39,1 Cal. gefundenen Werth gut überein. Dies führt Verfasser dazu, den Acetessigester als ein Phenol aufzufassen. In dem Acetessigester ist wie im Phenol das hydroxylirte Kohlenstoffatom mit den benachbarten Kohlenstoffwasserstoffgruppen einmal doppelt und einmal einfach gebunden. Der einzige wesent-

[1]) Ann. chim. phys. [7] 5, 405—418. — [2]) Ann. Chem. 201, 141; JB. f. 1880, S. 822.

liche Unterschied ist, dafs in einem Falle die Kette offen, im anderen geschlossen ist, gemäfs den folgenden Formeln:

```
        OH                    OH
       /                     /
      C                     C
     / \\                  / \\
   HC   CH               HC   CH
   ||   |                ||   |
   H2   CO—O—C2H5,       HC   CH
                           \ //
                            CH
```

Frw.

Robert Schiff. Darstellung des Oxims des Acetessigesters und davon sich ableitender Verbindungen[1]). — *Acetessigesteroxim*, $CH_3.C(NOH).CH_2.CO_2C_2H_5$, wird leicht als röthliches Oel erhalten, wenn man ein äquimolekulares Gemisch von Acetessigester und Anilin in einer concentrirten wässerigen Lösung von einem Molekulargewicht salzsauren Hydroxylamins löst und die Lösung mit Aether ausschüttelt. Wird diese Lösung mit Natriumcarbonat übersättigt, so entsteht das von Knorr und Reuter[2]) zuerst dargestellte *Oxim des Acetessiganilids*, $CH_3.C(NOH).CH_2.CO.NH.C_6H_5$, vom Schmelzp. 124,5 bis 125°, welches ein *Acetylderivat* vom Schmelzp. 96 bis 97° liefert. Löst man das ölige Acetessigesteroxim in 30 proc. Schwefelsäure und fügt unter Abkühlung Natriumnitritlösung im Ueberschufs hinzu, so entsteht das schon von Nufsberger[3]) dargestellte *amphi-stereoisomere Dioxim des Acetessigesters* (Formel I), welches aus heifsem Benzol in farblosen, harten Krystallen vom Schmelzp. 129,5 bis 130° erhalten wird, in kaltem Wasser wenig, in warmem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich, in kaltem Benzol und Ligroin unlöslich ist. Das Diacetat des Dioxims schmilzt bei 119 bis 120°. — Durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen läfst sich das Acetessigesteroxim in das *Phenylhydrazon des Ketomethylisoxazolons* (Formel II) überführen, welches auch entsteht, wenn man ein Gemisch von Acetessigester (1 Mol.) und Anilin (1 Mol.) in einer concentrirten wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat auflöst, abkühlt, Salzsäure (1 Mol.) zusetzt und eine titrirte Lösung von Natriumnitrit (1 Mol.) zufliefsen läfst. Gelbrothe, blätterige Krystalle vom Zersetzungspunkt 189 bis 190° (Knorr und Reuter 189°). — Durch Uebergiefsen des Gemisches von Acetessigesteroxim und Benzaldehyd mit concentrirter wässeriger Salzsäure entsteht das *Benzylidenketomethylisoxazolon* (Formel III), welches gelbliche,

---

[1]) Ber. 28, 2731—2734. — [2]) Ber. 27, 1169; JB. f. 1894, S. 928 ff. — [3]) Ber. 25, 2142; JB. f. 1892, S. 1740 ff.

glänzende Krystalle bildet, bei 141° unter Zersetzung schmilzt, in Wasser und in Aether fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist und sich unverändert in concentrirter Schwefelsäure, Natriumcarbonat, Kalilauge und Ammoniak löst.

I. $CH_3.C \text{---} C.COOC_2H_5$ (NOH NOH)

II. O / N CO / $CH_3.C\text{—}C:N.NHC_6H_5$

III. O / N CO / $CH_3.C\text{—}C:CHC_6H_5$.

Beim Kochen mit Ammoniak wird die Verbindung unter Bildung von Benzaldehyd gespalten. *Min.*

Milorad Jovitschitsch. Darstellung des Isonitrosoacetessigesters und eines Isomeren aus Acetessigester[1]). — Zur Darstellung des *Isonitrosoacetessigesters*, $C_6H_9O_4N$, vertheilt man in 1 Mol. Acetessigester 1 Mol. feinst zerriebenen Natriumnitrits und giebt unter Kühlung allmählich $^1/_2$ Mol. Schwefelsäure in 18 proc. Lösung zu. Man verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, verdunstet den Aether und nimmt in niedrig siedendem Petroläther auf. Die mit Glaubersalz getrocknete Lösung hinterläſst den Isonitrosoacetessigester als gelbes Oel. Ausbeute 90 Proc. der theoretischen. Läſst man auf eine Mischung von 1 Mol. Acetessigester und 2 Mol. Natriumnitrit 1 Mol. Schwefelsäure in 18 proc. Lösung unter guter Kühlung einwirken, verdünnt man nach einer Stunde mit Wasser und schüttelt mit Aether aus, so erhält man ein gelbes Oel, welches dem Isonitrosoacetessigester isomer ist. Der neue Körper zersetzt sich mit Alkali fast momentan unter Eintritt gelbrother Färbung (Isonitrosoaceton), liefert beim Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat Isonitrosoacetessigesteroximidomethylisoxazolon. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bildet sich Essigesternitrolsäure neben dem Pröpper-Cramer'schen Peroxydiisonitrosobernsteinsäureester, und mit Hydroxylamin in der Kälte der gewöhnliche, bei 142° schmelzende Diisonitrosobuttersäureester. Salzsaures Phenylhydrazin endlich verwandelt beide Verbindungen in das gleiche 4-Isonitroso-3-methyl-1-phenylpyrazolon, $C_{10}H_9O_2N_3$. Der neue Isonitrosoessigester bildet sich auch aus dem alten durch die Einwirkung der salpetrigen Säure. Wahrscheinlich sind die Verbindungen $C_6H_9O_4N$ stereoisomer im Sinne von A. Hantzsch. Der neue Ester liefert mit Brom einen öligen *Monobromisonitrosoacetessigester*, $C_6H_8O_4NBr$, welcher von Alkalien gelöst wird, ohne sich schnell zu zersetzen.

[1]) Ber. 28, 2683—2687.

Das isomere, ebenfalls ölige Monobromderivat des alten Isonitrosoacetessigesters wird auch durch verdünnte Alkalilösung schnell zersetzt. *Min.*

Milorad Jovitschitsch. Ueber die Oxydation des Isonitrosoacetessigesters durch Salpetersäure[1]). — Nach Pröpper[2]) und Cramer liefert der Acetessigester bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure neben Oxalsäure den Körper

$$\begin{array}{c}(CO_2C_2H_5).\ddot{C}\text{———}\ddot{C}(COOC_2H_5)\\ N.O.O.N.\end{array}$$

Die Oxydation des Isonitrosoacetessigesters mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 verläuft glatt nach folgender Gleichung: $CH_3.CO.C(NOH).COOC_2H_5 + HO.NO_2 = CH_3.CO_2H + O_2N.C(NOH).CO_2C_2H_5$. Die neue Verbindung nennt Verfasser *Essigesternitrolsäure* oder *Oximidonitroessigester.* Je nach der während der Reaction herrschenden Temperatur entstehen gewisse, aber immer kleine Mengen des Pröpper-Cramer-schen Körpers. Die Essigesternitrolsäure krystallisirt aus Aether in grofsen Prismen vom Schmelzp. 69°. Die Krystalle sind an der Luft viel beständiger als im Exsiccator, weil die Salpetrigsäure, die bei der leicht eintretenden Zersetzung der Verbindung entsteht, im geschlossenen Raume eine weitere Wirkung auf die Krystalle ausübt. Die Säure zersetzt sich mit Wasser, ja sogar durch die Feuchtigkeit der Luft. Sie löst sich sehr leicht in Aether und Alkohol, ist in Petroläther unlöslich und greift die Augen heftig an. Die Essigesternitrolsäure geht beim Behandeln mit Wasser oder mit sehr verdünntem Natriumcarbonat oder beim Erwärmen auf 70 bis 75° in den Pröpper-Cramer'schen Körper über. Mit concentrirter Salzsäure findet glatt ein Austausch der Nitrogruppe gegen Chlor statt; es entsteht Chloroximidoessigester, $C(NOH)Cl.COOC_2H_5$, vom Schmelzp. 80°, welchen Pröpper aus Chloracetessigester mittelst rauchender Salpetersäure gewonnen hat. *Min.*

Milorad Jovitschitsch. Ueber die Producte der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoacetessigester[3]). — Beim Erwärmen von Isonitrosoacetessigester mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat auf dem Wasserbade entsteht nach der Gleichung: $CH_3.CO.C(NOH).COOC_2H_5 + NH_2OH.HCl = C_4H_4O_3N_2 + C_2H_5.OH + H_2O + HCl$ das *Oximidomethylisoxazolon,*

[1]) Ber. 28, 1213—1217. — [2]) Ann. Chem. 222, 46; JB. f. 1883, S. 1037 ff. — [3]) Ber. 28, 2675—2683.

$$\begin{array}{l} CH_3.\ddot{C}.C(NOH).\dot{C}O \\ \quad N\text{————}O, \end{array}$$

welches aus Aether auf Zusatz von Petroläther in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 141 bis 142° sich ausscheidet. Der stark sauer reagirende Körper löst sich leicht in Aether und Alkohol, weniger in Wasser; er löst sich in Alkalilauge mit intensiv rother Farbe, welche bei gröſserem Ueberschuſs an Alkali verschwindet. Beim Erwärmen mit Alkalien oder mit Mineralsäuren wird er unter Bildung der vom Verfasser aus Isonitrosoaceton und Hydroxylaminchlorhydrat erhaltenen Verbindung[1]), $C_6H_9O_3N_3$, gespalten. Das Oximidomethylisoxazolon ist mit der Verbindung identisch, die von Ceresole und Koeckert[2]) und später von Nuſsberger[3]) bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosoacetessigester erhalten und von diesen Autoren als äuſseres resp. inneres Anhydrid der Diisonitrosobuttersäure betrachtet wurde. Nuſsberger beobachtete für sein Präparat den Schmelzp. 132°, erhielt mit Silbernitrat einen ziegelrothen Niederschlag, mit Eisenchlorid keine Reaction und mit Quecksilbernitrat keine Fällung. Das vom Verfasser dargestellte Präparat schmilzt bei 141 bis 142°, wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt und giebt ein explosives carminrothes Silbersalz, mit Mercuronitrat einen tiefcarminrothen und mit Mercurinitrat einen gelben Niederschlag. Verfasser wiederholte die Darstellung der Verbindung nach Nuſsberger's Verfahren und fand seine Angaben entgegen denen von Nuſsberger bestätigt. Die ziegelrothe Farbe des Silbersalzes von Nuſsberger, Ceresole und Koeckert beruht auf Beimengung eines farblosen Silbersalzes, welches sich auch aus der Lösung des absolut reinen Oximidomethylisoxazolons mit dem rothen Salze zusammen ausscheidet und demselben die ziegelrothe Färbung und Unbeständigkeit gegen das Licht ertheilt. Setzt man zu der concentrirten wässerigen Lösung des Oximidomethylisoxazolons concentrirte Salpetersäure und hierauf Silbernitrat, so scheidet sich nur das carminrothe Salz ab und erst nach langem Stehen des Filtrates fällt das weiſse Salz aus. Das weiſse Salz ist die *Silberverbindung der normalen Diisonitrosobuttersäure*, $CH_3.C(NOH).C(NOH).COOAg + 2H_2O$, welche durch Spaltung des Isoxazolons entsteht. Diese Spaltung erfolgt schneller, wenn das Isoxazolon mit kohlensauren Alkalien erwärmt wird. Die freie Diisonitrosobuttersäure ist sehr unbeständig und

---

[1]) Ber. 28, 2673. — [2]) Ber. 17, 819; JB. f. 1884, S. 1114 f. — [3]) Ber. 25, 2142; JB. f. 1892, S. 1740 ff.

anhydrisirt sich leicht zu Oximidomethylisoxazolon. Bei der Oxydation des diisonitrosobuttersauren Silbers mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 entsteht eine Säure, $C_4H_4O_4N_2 + H_2O$, welche sich in Wasser, Aether, Alkohol und Aceton leicht, in Benzol und Chloroform weniger löst, aus Benzol in Prismen, aus Cloroform in Blättchen krystallisirt und mit der *Peroxydiisonitrosobuttersäure* Angeli's [1]) identisch ist. Der Aethylester dieser Säure, $C_6H_8O_4N_2$, bildet ein dickes Oel vom Siedep. 240 bis 242°. Bei der Oxydation des rothen Oximidomethylisoxazolonsilbers mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 erhält man neben der Angelischen Säure, $C_4H_4O_4N_2 + H_2O$, das Silbersalz $C_4H_3O_4N_2Ag$ (seideglänzende Nädelchen), einer isomeren Säure, $C_4H_4O_4N_2$, welche in Wasser sehr leicht löslich ist, warzenförmige Krystalle vom Zersetzungspunkt 123° bildet, ein Natriumsalz, $C_4H_3O_4N_2Na + 2H_2O$ (wasserhelle Prismen), liefert und auch direct aus dem Oximidomethylisoxazolon durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten wird. Dieser isomeren Säure kommt, wie Verfasser früher [2]) nachgewiesen hat, die Formel eines Nitromethylisoxazolons zu. *Min.*

Anilinfabrik A. Wülfing in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Methylenacetessigester. D. R.-P. Nr. 80216 vom 30. December 1893 [3]). — Läfst man eine wässerige Formaldehydlösung auf Acetessigester im Verhältnifs gleicher Moleküle bei Gegenwart eines geeigneten Condensationsmittels (wie Natriumacetat) einwirken, so scheidet sich nach einigem Stehen der Methylenacetessigester,

$$CH_2{=}C{<}^{COOC_2H_5}_{CO.CH_3},$$

als ein zähes, nicht unzersetzt destillirendes Oel aus. Die alkoholische Lösung desselben färbt sich (im Gegensatze zu einer alkoholischen Acetessigesterlösung) nicht mit Eisenchlorid. Das in kaltem Wasser suspendirte Oel giebt mit ammoniakalischer Silberlösung auch nach einigem Stehen keine Spiegelbildung; dieselbe tritt alsbald ein, wenn man einen Tropfen Alkali zugiebt oder erwärmt. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von o-äthylirten 1,3-Ketonsäureäthern. D. R.-P. Nr. 80739 vom 12. November 1893 [4]). — Nach Patent Nr. 77354 erhält man durch Einwirkung von Orthoameisensäureäther auf 1,3-Ketonsäureäther bei Gegenwart

---

[1]) Ber. 26, 594; JB. f. 1893, S. 1500. — [2]) Ber. 28, 2093. — [3]) Patentblatt 16, 275. — [4]) Daselbst, S. 398.

von Essigsäureanhydrid Aethoxymethylenderivate der 1,3-Ketonsäureäther. Wird in diesem Verfahren das Essigsäureanhydrid durch Acetylchlorid ersetzt oder durch Alkohol, der etwas Salzsäure, Schwefelsäure, Chlorzink oder Eisenchlorid enthält, so entstehen o-Aethylderivate dieser Ketonsäureäther, $R.C(OC_2H_5):CH.COOC_2H_5$; der Acetessigäther liefert nach diesem Verfahren den von Friedrich[1]) entdeckten *Aethoxycrotonsäureäther*: $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + CH(OC_2H_5)_3 + CH_3.COCl = CH_3.C(OC_2H_5):CH.COOC_2H_5 + CHO.OC_2H_5 + CH_3.COOC_2H_5 + HCl$, der Acetondicarbonsäureäther den *β-Aethoxyglutaconsäureäther*, $COOC_2H_5.CH_2.C(OC_2H_5):CH.COOC_2H_5$, ein farbloses Liquidum vom Siedep. 146 bis 147° bei 11 mm Druck. *Min.*

O. Emmerling. Ueber Thiorufinsäure und Thiocarbacetessigester[2]). — Die Zusammensetzung der von Oppenheim und Norton[3]) durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natriumacetessigester erhaltenen *Thiorufinsäure* entspricht nicht der Formel $C_{10}H_{14}O_4S_3$, sondern der Formel $C_{21}H_{28}O_8S_6$. Die Säure krystallisirt aus Benzol in rothen Blättchen vom Schmelzp. 105°, ist in Wasser fast unlöslich, in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; sie giebt folgende Salze: $C_{21}H_{26}O_8S_6Na_2$, $C_{21}H_{26}O_8S_6Ca$, $C_{21}H_{26}O_8S_6Ba + 2H_2O$ (gelbrothe Nadeln). Verfasser schlägt für die Verbindung den Namen *Aetherthiorufinsäure* vor. Die Verbindung wird sehr leicht verseift; bei der Verseifung treten drei Aethylgruppen aus und es entsteht eine neue fünfbasische Säure, die eigentliche Thiorufinsäure, welche aus absolutem Alkohol + Ligroin sich in Flocken, oder in feinen Nadeln ausscheidet und bei 173° unter Zersetzung schmilzt. — Verfasser untersuchte auch den von Oppenheim und Norton durch Erhitzen von Acetessigester mit Schwefelkohlenstoff und Bleioxyd im Rohr auf 100° dargestellten *Ester der Thiocarbacetessigsäure*, $CH_3.CO.C(CO_2C_2H_5):C:S$, welcher in Eisessig und Benzol in der Wärme leicht löslich ist und durch Erhitzen mit Bleioxyd in alkoholischer Lösung im Rohr auf 100° in Essigsäure, Malonsäure und Bleisulfid zerlegt wird. Bei der Einwirkung von Brom auf Thiocarbacetessigester in Chloroformlösung entsteht ein Dibromthiocarbacetessigester, $C_7H_8O_3Br_2S$, welcher aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 171° krystallisirt. Bei Anwendung von überschüssigem Brom ohne Lösungsmittel erhält man ein Tribromsubstitutionsproduct, $C_7H_5O_3Br_3S$, welches aus Benzol in gelben

---

[1]) Ann. Chem. **219**, 333; JB. f. 1883, S. 1056 ff. — [2]) Ber. **28**, 2882—2888. — [3]) Ber. **10**, 701; JB. f. 1877, S. 685.

Blättchen vom Schmelzp. 180° krystallisirt; auch dieses Tribromderivat spaltet sich durch Erhitzen mit Bleioxyd in alkoholischer Lösung in Malonsäure. Diese Reactionen sprechen zu Gunsten der von Oppenheim und Norton angenommenen Constitution des Thiocarbacetessigesters. *Min.*

G. La Valle. Krystallographische Untersuchungen [Derivate der Dihydrodiacetylllävulinsäure][1]). — 1. $C_{15}H_{15}ON$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol rhombisch mit 2,3333:1:1,9301. Nach der *a*-Axe verlängerte Krystalle. Vorherrschend (111). 2. $C_{14}H_{16}ON_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol monoklin mit 3,4969:1:3,8391, $ac = 52^0\ 11'$. Schwefelgelbe, nach *c* verlängerte, nach (100) tafelige Krystalle. *Min.*

Ludwig Wolff. Ueber die Constitution der Tetrinsäure [α-Methyl-tetronsäure][2]). — Mit dem Studium der von Demarçay 1880 entdeckten Tetrinsäure und ihrer Homologen, der Pentinsäure und Hexinsäure, haben sich schon mehrere Chemiker (Fittig, Pawlow, Walden, Freer, Moscheles und Cornelius, Michael, Wedel, Nef) beschäftigt, jedoch konnte bis jetzt die Constitution derselben noch nicht sicher ermittelt werden. Als Resultat der Versuche des Verfassers ergab sich, dafs die Tetrinsäure ein Lacton im Sinne der von Michael aufgestellten Formel ist; ihre Bildung läfst sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\begin{array}{l} CO.CH_2Br \\ | \\ CH_3.CH.COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CO.CH_2 \\ |\quad\quad >O \\ CH_3.CH.CO \end{array} + \begin{array}{l} Br \\ | \\ C_2H_5. \end{array}$$

Die Versuche reichen aber nicht aus, eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln I und II herbeizuführen. Bis jetzt kommt das Gesammtverhalten der freien Säure am besten in der Formel I zum Ausdruck. Den Salzen liegt wahrscheinlich die Formel II zu Grunde; dagegen leiten sich zweifellos die Ester und Acylverbindungen von der Formel II ab, denn sie lassen sich zu Tetrinsäure verseifen. Auch die Pentinsäure und Hexinsäure verhalten sich wie die Tetrinsäure und es ist gelungen, auch die Muttersubstanz dieser Säuren darzustellen, welche als *Tetronsäure* (Formel III) bezeichnet wird.

$$\begin{array}{c} \text{I.} \\ \begin{array}{l} CO{-}CH_2 \\ |\quad\quad >O \\ CH_3.CH{-}CO \end{array} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{II.} \\ \begin{array}{l} C(OH).CH_2 \\ \|\quad\quad\quad >O \\ CH_3.C{-}{-}{-}{-}CO \end{array} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{III.} \\ \begin{array}{l} CO{=}CH_2 \\ |\quad\quad >O \\ CH_2{-}CO \end{array} \end{array}$$

---

[1]) Zeitschr. Kryst. **24**, 315—316; Ref.: Chem. Centr. **66**, II, 755. — [2]) Ann. Chem. **288**, 1—37.

Verfasser schlägt vor, die Namen Tetrinsäure, Pentinsäure u. s. w. durch die Bezeichnungen α-Methyltetronsäure, α-Aethyltetronsäure u. s. w. zu ersetzen. Zur Darstellung der *Tetrinsäure (Methyltetronsäure)*, $C_5H_6O_3$, wird das beim Bromiren des Methylacetessigesters in Chloroformlösung erhaltene Product auf dem Wasserbade vom Chloroform befreit und zwei Stunden auf 120° erhitzt. Die Säure wird mit Chloroform oder Benzol gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Schmelzp. 189°, Siedep. 292° unter theilweiser Zersetzung. Beim Versetzen mit sehr verdünnter Natriumnitritlösung, Eindampfen und Uebergiefsen des Rückstandes mit concentrirter Salpetersäure giebt die Methyltetronsäure eine blaue Lösung, welche den blauen Körper an Aether abgiebt. Das Baryumsalz, $(C_5H_5O_3)_2Ba + H_2O$, bildet weifse Nädelchen, die in Wasser leicht löslich sind. Das Calciumsalz, $(C_5H_5O_3)_2Ca$, krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln. Die Säure wird durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser in Glycolsäure und Propionsäure zerlegt. Beim Erhitzen der Methyltetronsäure mit Wasser im Rohr auf 200 bis 210° entsteht *Aethylketol*, $C_2H_5.CO.CH_2.OH$, welches eine neutralreagirende, farblose Flüssigkeit bildet, einen schwachen ätherischen Geruch besitzt und sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Unter 741 mm Druck siedet es nicht ganz ohne Zersetzung bei 155 bis 156°. Es reducirt Fehling- und Silberlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird von Alkalien langsam zersetzt. Das *Phenylhydrazon des Aethylketols* krystallisirt aus heifsem Ligroin in gelblichen Prismen vom Schmelzp. 76 bis 77° und liefert mit Phenylhydrazin das *Osazon*, $C_2H_5.C(N_2HC_6H_5).CH:N_2HC_6H_5$, welches auch direct durch Erhitzen des Aethylketols mit Phenylhydrazin auf 100° entsteht; es krystallisirt aus Aether-Ligroin in gelben Prismen vom Schmelzp. 116°. Das Ketol wird in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat schon in der Kälte zu Kohlensäure und Propionsäure oxydirt. *Anilid der Methyltetronsäure*, $C_{11}H_{11}O_2N$ (Formel IV), entsteht durch kurzes Kochen der Säure mit Anilin und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nädelchen; die *Nitrosoverbindung*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmelzp. 103 bis 104°. Durch Reduction des Anilids mit Natrium und Amylalkohol entsteht das *α-Methyl-β-anilidobutyrolacton*, $C_{11}H_{13}O_2N$ (Formel V), welches aus heifsem Wasser in Nadeln oder Blättern, aus Ligroin oder Benzol-Ligroin in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 92° krystallisirt und in der Wärme Fehling'sche Lösung reducirt.

```
        IV.                    V.                    VI.
C6H5.NH.C.CH2        C6H5.NH.CH.CH2           CO——CH2
        ||  >O                |   >O           |    >O
   CH3.C.CO              CH3.CH.CO        CH3.CBr—CO
```

Alkalien spalten sehr leicht den Lactonring auf; das *Baryumsalz der Hydroxysäure*, $(C_{11}H_{14}O_3N)_2Ba$, wurde durch Kochen des Lactons mit Barytwasser erhalten und bildet eine amorphe Masse. *Brommethyltetronsäure*, $C_5H_5O_3Br$ (Formel VI), bildet sich durch Einwirkung von Brom auf Tetrinsäure in Chloroformlösung bei Gegenwart von etwas Wasser, krystallisirt aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin in langen Nadeln vom Schmelzp. 87 bis 88° und löst sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin. Warme Sodalösung nimmt das Bromderivat rasch unter Kohlensäureentwickelung und Bildung von Bromnatrium auf und führt es in einen Körper über, der schon durch kalte Salzsäure in Kohlensäure und Diacetyl gespalten wird. Auch die Methyltetronsäure wird durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel sehr leicht in Diacetyl und Kohlensäure übergeführt. Neben Diacetyl entstehen noch Ameisensäure, Propionsäure und ein flüchtiges, neutrales, reagirendes Oel.

```
      VII.                  VIII.                  IX.
     CO.CH2              COOH.CH2              CO    CH2
     |    >O                    >O          O<         >O ?
CH3.C——CO             CH3.C ———CO             N=C—CO
     |                     ||                     |
     NO                    N(OH)                  CH3
```

Nitrosomethyltetronsäure, $C_5H_5O_4N$ (Formel VII), entsteht in sehr kleiner Menge neben Oximidopropioglycolsäure (s. u.), wenn man in die Eisessiglösung der Methyltetronsäure festes Natriumnitrit einträgt, oder wenn man zu Salzsäure, in der die Säure suspendirt ist, rasch eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit laufen läfst. Sie bildet sich ferner beim Uebergiefsen von Methyltetronsäure mit concentrirter Salpetersäure. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und fällt aus der Acetonlösung auf Zusatz von Wasser in mikroskopischen Prismen vom Schmelzp. 130 bis 131° aus. Das Nitrosoproduct wird beim Kochen mit Wasser oder concentrirter Salzsäure in Tetrinsäure und salpetrige Säure zerlegt; daneben entsteht etwas α-Oximidopropionsäure. Kaltes concentrirtes Ammoniak löst die Verbindung unter Stickstoffentwickelung auf und bewirkt eine Zersetzung in Tetrinsäure und salpetrige Säure einerseits und in α-Oximidopropionsäureamid, $CH_3.C(NOH).CONH_2$, vom Schmelzp. 173° und vermuthlich Glycolsäure andererseits. α-*Oximidopropioglycolsäure*, $C_5H_7O_5N$

(Formel VIII), bildet sich bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetrinsäure in kalter, wässeriger Lösung nach der Gleichung: $C_6H_6O_3 + HNO_2 = C_5H_7O_5N$. Das Natriumsalz entsteht direct, wenn man Tetrinsäure in Natriumnitritlösung einträgt. Die Säure ist leicht löslich in Aether, Alkohol und heifsem Wasser, weniger leicht in Chloroform und Benzol und krystallisirt aus warmem Wasser in wasserhellen Prismen, die bei 165° unter Gasentwickelung schmelzen. Das Natriumsalz, $C_5H_6O_5NNa + H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden Nadeln; das Silbersalz, $C_5H_6O_5NAg$, krystallisirt in Nadeln, die sich bald in Prismen umwandeln. Die *Acetylverbindung*, $C_5H_6O_4:NO.COCH_3$, krystallisirt aus heifsem Benzol und schmilzt bei 105°. Die Oximidopropioglycolsäure wird durch kalte Natronlauge oder concentrirte Salzsäure, sowie durch kochendes Wasser in Glycolsäure und α-Oximidopropionsäure gespalten; bei der Zersetzung mit Ammoniak entsteht neben Glycolsäure das Amid der Oximidopropionsäure. Beim Kochen mit den Lösungen des salpetrigsauren Natriums und des essigsauren Natriums wird die Nitrosomethyltetronsäure in Oximidopropioglycolsäure umgewandelt. Beim Schütteln von Methyltetronsäure mit einer concentrirten Natriumnitritlösung scheidet sich eine *Substanz*, $C_5H_5O_4N$ (Formel IX) aus, welche wahrscheinlich das *Anhydrid der Oximidopropioglycolsäure* ist; sie bildet ein weifses, amorphes, hygroskopisches Pulver, das von den gewöhnlichen Solventien nicht aufgenommen wird; in kaltem Wasser löst sie sich langsam, in heifsem Wasser rasch auf und wird dabei in α-Oximidopropioglycolsäure übergeführt.

Min.

Paul C. Freer. Tetrinsäure [1]). — Ludwig Wolff [2]) hat für die Tetrinsäure folgende Structurformel (I) aufgestellt:

I. $CH_2.CO.CH(CH_3)COO$ (Ring: CH_2 … O)

II. $CH_2C(OH):C(CH_3).COO$ (Ring: CH_2 … O)

Verfasser glaubt jedoch, dafs dieser Säure eher die Constitutionsformel (II) zukommen dürfte, da sich hierdurch viel besser die stark sauren Eigenschaften dieser Säure erklären lassen. Verfasser hat sich, um die Structur der Tetrinsäure zu studiren, zunächst mit dem Studium der Monobromderivate des Methylacetessigesters beschäftigt. Nach Nef soll der Brommethylacetessigester ein α-Substitut sein, das beim sechsstündigen Erhitzen auf 100° quantitativ in Tetrinsäure und Bromäthyl übergeführt

[1]) Amer. Chem. J. 17, 779—792. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat.

wird. Wolff hält nun aber Tetrinsäure für ein γ-Lacton oder ein Derivat desselben, denn er erhielt Aethylketol, Glycol- und Propionsäure als Zersetzungsproducte beim Erhitzen mit Wasser und Baryt und bei der Reduction des Anilids der Tetrinsäure Phenylamido-α-methylbutyrolacton. Als Verfasser freien Methylacetessigester oder Natriummethylacetessigester mit der berechneten Menge Brom behandelte, entstand kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch, das theilweise aus freiem Methylacetessigester, sowie α- und γ-Brommethylacetessigester und Dibrommethylacetessigester besteht. Tetrinsäure bildet sich aus γ-Brommethylacetessigester, so dafs letzterer nicht ohne Veränderung destillirt werden kann. Aus α-Brommethylacetessigester bildet sich beim Erhitzen bis 100°, wenn Bromwasserstoffsäure abwesend ist, keine Tetrinsäure. Beim Bromiren beobachtet man zwischen verschiedenen Proben von scheinbar gleich reinem Methylacetessigester einen Unterschied. Verfasser erklärt dieses verschiedene Verhalten durch die Annahme von zwei verschiedenen stereoisomeren Methylacetessigestern. Der Ester von der Formel III giebt ein γ-Bromderivat von der Formel V, das bei der Destillation Tetrinsäure liefert. Dem Methylacetessigester von Formel IV entspricht das Bromsubstitut (VI), das nur allmählich eine molekulare Umlagerung erfährt:

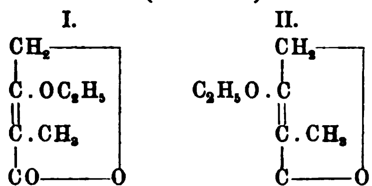
III.	IV.	V.	VI.
CH_3—C.OH	CH_3.C.OH	CH_2Br.C.OH	CH_2Br.C.OH
‖	‖	‖	‖
COOR.C.CH_3	CH_3.C.COOR	COOR.C.CH_3	CH_3.C.COOR

α-Brommethylacetessigester giebt nur Tetrinsäure, wenn das α- in ein γ-Substitut übergeht. Dies ist möglich durch Bromwasserstoff. Es entsteht dann aus dem α-Substitut CH_2:C(OH)CBr.(CH_3) $COOC_2H_5$ durch Anlagerung von HBr das Additionsproduct CH_2Br.CH(OH).CBr(CH_3)$COOC_2H_5$, das dann wieder durch HBr-Abspaltung in das γ-Substitut übergeht. *Tr.*

E. R. Miller. Derivate der Tetrinsäure[1]. — Verfasser hat die Frage zu entscheiden gesucht, ob der Tetrinsäure das Molekulargewicht, das der Formel $CH_2C(OH):C(CH_3)COO$ (Ringschluss zwischen CH_2 und O) entspricht, zukommt oder das Doppelte hiervon, wie Nef angenommen hat. Zu diesem Zwecke wurden einige Derivate der Säure untersucht. *Tetrinsäureäthylester.* Derselbe wurde durch Erhitzen von tetrinsaurem Silber mit Aethyljodid im Rohr auf 80° gewonnen. Durch Fractionirung des Rohrinhaltes resultirten zwei Fractionen, von

[1]) Amer. Chem. J. 17, 792—796.

denen die eine bei 175 bis 176° (50 mm), die andere bei 180° (43 mm) siedete. Erstere Fraction blieb flüssig, die zweite wurde fest und schmolz bei 28°. Da beide Fractionen bei der Analyse dieselben Werthe ergaben, so hält Verfasser diese beiden Körper für zwei stereoisomere Ester (I und II):



Eine Molekulargewichtsbestimmung zeigt, dafs Aethyltetrinat nicht das doppelte Molekulargewicht von der beistehenden Formel besitzt. *Benzoyltetrinat*, $C_{12}H_{10}O_4 = C_5H_5O_3.C_6H_5CO$. Aus Natriumtetrinat und Benzoylchlorid bereitet, bildet es lange Platten (aus Aceton), Schmelzp. 128°. Wird beim Lösen in Alkohol theilweise zersetzt. Eine Molekulargewichtsbestimmung, mit Benzol ausgeführt nach Beckmann, ergab die einfache Formel. Durch alkoholische Kalilauge wird Benzoyltetrinat leicht verseift. Behandelt man Tetrinsäure mit Phosphorpentachlorid bei Anwesenheit von wenig Chloroform, so entsteht *β-Chloroxytiglinsäurelacton oder Tetrinsäurechlorid*, $C_5H_5O_2Cl = \underline{CH_2.CCl:C(CH_3)COO}$. Durch fractionirte Destillation des Reactionsproductes gewinnt man einen öligen und einen festen Bestandtheil. Ersterer siedet bei 106,5 bis 107,5 bei 26 mm, letzterer bildet aus Aether farblose Prismen vom Schmelzp. 30°. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Hofmann ergab Werthe, die der einfachen Formel entsprechen. In den beiden Bestandtheilen des Tetrinsäurechlorids scheinen zwei stereoisomere Verbindungen vorzuliegen. *Tr.*

A. Haller. Ueber die Methensäuren und Methinsäuren. Beitrag zum Studium der Acetylcyanessigäther von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}.COCH(CN)COOR$ oder $C_nH_{2n+1}.CH = COH.CH.(CN)COOC_2H_5$ [1]). — Für Verbindungen mit der Gruppe $CH_2<^R_{R_1}$ schlägt Verfasser den Namen Methensäuren, für solche, die dem Schema $CH\begin{smallmatrix}/R\\-R_1\\\backslash R_{11}\end{smallmatrix}$ entsprechen, den Namen Methinsäuren vor, während man Verbindungen, die die Gruppe $<^R_{R_1}>NH$ enthalten, als

[1]) Compt. rend. 120, 1193—1197.

Imidsäuren bezeichnen könnte. Verfasser hat Verbindungen von der allgemeinen Formel:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad CN \quad H_2NNH.C_6H_5 \\
\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown\diagup \\
R.CH{=}COH.C{-}COOR \\
\qquad\qquad H_2 \\
\qquad\qquad N_2.HC_6H_5
\end{array}
$$

dargestellt, indem er 1 Mol. Acylcyanessigester in ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin behandelte. Diese Körper sind nicht sehr beständig, sie zersetzen sich schon, wenn man sie in heifsen Lösungsmitteln lösen will. Die *Verbindung* von dem Methylester der *Acetylcyanessigsäure* mit Phenylhydrazin, $C_{18}H_{23}N_5O_3$, bildet weifse krystallinische Körner oder Schuppen (aus Aether) vom Schmelzp. 87°. Der Aethylester der Acetylcyanessigsäure giebt mit Phenylhydrazin die *Verbindung* $C_{19}H_{25}N_5O_3$ vom Schmelzp. 86°. Der Aethylester der *Propionylcyanessigsäure* liefert mit Phenylhydrazin die *Verbindung* $C_{20}H_{27}.N_5O_3$ vom Schmelzp. 87°. Der Aethylester der *Butyrylcyanessigsäure* setzt sich mit Phenylhydrazin zu einer bei 85° schmelzenden Verbindung um. Phenylhydrazin und *Isobutyrylcyanessigsäureäthylester* geben die *Verbindung* $C_{21}H_{29}N_5O_3$. Perlmutterglänzende Nadeln vom Schmelzp. 67°. In analoger Weise erhält man mit *Isovalerylcyanessigsäuremethylester* die *Verbindung* $C_{21}H_{29}N_5O_3$ vom Schmelzp. 76,5°, mit dem entsprechenden Aethylester die *Verbindung* $C_{22}H_{31}N_5O_3$ vom Schmelzp. 65°. *Tr.*

J. Guinchant. Darstellung und Leitfähigkeit von neuen Cyanmethinsäureestern[1]). — Verfasser hat früher schon gezeigt, dafs von den Methinsäuren nur diejenigen in wässeriger Lösung eine gewisse Beständigkeit zeigen, so dafs man ihre Leitfähigkeit messen kann, wenn sich unter den drei negativen Radicalen mindestens ein (CN) Radical befindet. Nach der Methode von Haller durch Einwirkung von Säurechlorid auf Natriumcyanessigester hat Verfasser nun weitere Acylcyanessigester dargestellt. *Propionylcyanessigsäuremethylester.* Krystalle vom Schmelzp. 39 bis 40°, Siedep. 130° bei 43 mm. *Butyrylcyanessigsäuremethylester.* Farblose Flüssigkeit. Siedep. 135,3° bei 25 mm, krystallisirt in Nadeln, die gegen 0° schmelzen. *Isobutyrylcyanessigsäuremethylester.* Octaëdrische Krystalle vom Schmelzp. 36 bis 37°, Siedep. 139° bei 48 mm. *Acetylcyanessigsäurepropylester.* Krystalle vom Schmelzp. 35 bis 36°, Siedep. 133° bei 25 mm. *Acetylcyanessigsäureisobutylester.* Siedep. 142° bei 32 mm. *Acetylcyanessigsäure-*

[1]) Compt. rend. 121, 71—73.

amylester. Siedep. 168° bei 46 mm. Alle diese Körper geben mit Eisenchlorid eine rothe Färbung und mit Kupferacetat ein Kupfersalz. Verfasser hat nun bei diesen Estern die Leitfähigkeit ermittelt. Für die drei ersten nimmt sie ab in dem Maſse, wie das Molekulargewicht zunimmt, sie wächst von Neuem für den Acetylcyanessigsäureisobutylester. *Tr.*

E. Welander. Ueber Undekanon- und Undekanoximsäure [1]). — *Undekolsäure*, $C_{11}H_{18}O_2$, läſst sich leicht durch zehnstündiges Erhitzen des Undecylensäuredibromids mit der achtfachen Menge höchst concentrirter wässeriger Kalilösung im offenen Gefäſs bei 180° gewinnen. Der *Aethylester*, $C_{13}H_{22}O_2$ (Oel), siedet bei 197° unter 49 mm Druck und giebt in alkoholischer Lösung weder mit ammoniakalischer Silber- noch mit der Kupferchloridlösung Niederschläge, danach dürfte der Undekolsäure die Formel $CH_3.C:C(CH_2)_7.COOH$ zukommen. In ähnlicher Weise läſst sich auch die Ricinstearolsäure durch Kochen von Ricinusölsäuredibromid mit concentrirter Kalilauge darstellen. — *Undekanonsäure*, $CH_3.CO.[CH_2]_8.CO_2H$ (?), entsteht durch Behandeln von Undekolsäure mit Schwefelsäure und krystallisirt aus siedendem Wasser in Blättchen vom Schmelzp. 49°. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{19}O_3Ag$, ist ein weiſser Niederschlag. — *Undekanoximsäure*, $CH_3.C(NOH)[CH_2]_8.CO_2H$ (?), bildet sich, wenn Undekanonsäure in Soda gelöst und mit salzsaurer Hydroxylaminlösung auf dem Wasserbade erwärmt wird; nicht erstarrendes Oel, zerlegt sich beim Kochen mit Schwefelsäure in Undekanonsäure und Hydroxylamin. *Min.*

Ferd. Tiemann und F. W. Semmler. Ueber ein Methoäthylheptanonolid [2]). — Aus rohem Pinen wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in sehr verdünnter Lösung ein unter 21 mm Druck bei 205 bis 210° siedendes Oel dargestellt, welches leicht krystallisirt. Die Zusammensetzung der bei 63 bis 64° schmelzenden Verbindung ist $C_{10}H_{16}O_3$. Sie stellt ein Lacton dar, welches ein Gemisch anscheinend stereoisomerer Oxime liefert. Die Säure $C_{10}H_{16}O_4$ konnte durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser daraus nicht erhalten werden. Bei vorsichtiger Behandlung mit unterbromigsaurem Natrium entstand eine Säure, die bei der Analyse des Silbersalzes auf die zweibasische Säure $C_9H_{16}O_5$ stimmende Zahlen lieferte; durch stärkere Einwirkung wurde Diaterpensäure erhalten. Weitere Oxydation mit Kaliumpermanganat führte die neue Verbindung in Terpenylsäure über. Verfasser folgern aus dem gesammten Verhalten, daſs die Verbindung

[1]) Ber. 28, 1448—1450. — [2]) Daselbst, S. 1778—1781.

das Methylketon einer einfachen Homologen der Terpenylsäure ist, dem die Bezeichnung *Metho-3'-äthyl-3-heptanon-6-olid-1, 3'* zukommt, vorausgesetzt, dafs die für die Terpenylsäure aufgestellte Structurformel richtig ist. Aus reinem Pinen wird der Körper nicht erhalten; er mufs sich mithin aus einem Umwandlungsproduct oder einer Beimengung des rohen Pinens bilden. Er ist identisch mit der von Wallach durch Oxydation von Terpineol erhaltenen Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ und die Verfasser stellen daher unter Zugrundelegung der von ihnen angenommenen Formel eine neue Formel für das Terpineol auf. *Smdt.*

A. Spieckermann. Ueber Stearoxyl- und Behenoxylsäure [1]. Um zu entscheiden, ob diese Säuren Orthodiketoverbindungen sind, bei denen die Atomgruppe .C:C. der Ausgangssäuren (Stearol- und Behenolsäure) durch die Gruppe .CO.CO. ersetzt ist, hat Verfasser einige Versuche unternommen und zunächst die Oximverbindungen erhalten. Hiernach können die beiden Säuren als *9, 10-Diketostearin-* bezw. *13, 14-Diketobehensäure* bezeichnet werden. Die als Ausgangsmaterial verwendeten Säuren wurden durch Oxydation der Stearol- bezw. Behenolsäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45 dargestellt. Die *Stearoxylsäure*, $C_{18}H_{32}O_4$, krystallisirt aus 95 proc. Alkohol in hellgelben Blättchen vom Schmelzp. 86°; sie ist in kaltem Alkohol wenig, in heifsem Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich. Die *Behenoxylsäure*, $C_{22}H_{40}O_4$, krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen Blättchen vom Schmelzp. 93° und zeigt dieselben Lösungsverhältnisse wie Stearoxylsäure. — *Diketoximstearinsäure*, $CH_3.(CH_2)_7.C(NOH).C(NOH).(CH_2)_7.COOH$, bildet sich beim Erwärmen von Stearoxylsäure (1 Mol.) mit salzsaurem Hydroxylamin (4 Mol.) und Natronhydrat (6 Mol.) auf dem Wasserbade in alkoholischer Lösung. Weifse, mikroskopische Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp. 153 bis 154°. — *Diketoximbehensäure*, $CH_3.(CH_2)_7.C(NOH).C(NOH).(CH_2)_{11}.COOH$, wird in analoger Weise erhalten und durch Ausschütteln mit warmem Benzol, in dem sie kaum löslich ist, von geringen Mengen Ketoximketobehensäure getrennt. Weifse, verfilzte Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp. 144 bis 145°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und Benzol. — *Ketoximketobehensäure*, $CH_3.(CH_2)_7.C(NOH).CO.(CH_2)_{11}.COOH$ oder $CH_3.(CH_2)_7.CO.C(NOH).(CH_2)_{11}.COOH$, entsteht durch Erwärmen von Behenoxylsäure (1 Mol.) mit $1\frac{1}{10}$ Mol. salzsaurem Hydroxylamin

[1] Ber. 28, 276—279.

und 3 Mol. Natronhydrat in concentrirter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Weifse, mikroskopische Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp. 83 bis 88°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Als Nebenproducte bilden sich Diketoximbehensäure und eine *Säure*, $C_{22}H_{44}O_2$ (Blättchen), vom Schmelzp. 74 bis 75°. *Min.*

Wilhelm Wislicenus. Ueber die Kohlenoxydspaltung [III. Mittheilung[1]]. — Wie vom Verfasser früher[2]) gezeigt worden ist, spalten Oxalessigester und seine Derivate noch unter 200° Kohlenoxyd ab und gehen in die betreffenden Malonsäureester über: $CO_2C_2H_5 . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5 = CO + CO_2C_2H_5 . CH_2 . COOC_2H_5$. Der Umfang und die Verwendbarkeit der Reaction wurde eingehender studirt. Im Allgemeinen hat sich gezeigt, dafs ein glatter Verlauf nur bei den Abkömmlingen des Oxalessigesters zu beobachten ist und zwar nur bei jenen, die die Gruppe $CO_2C_2H_5 . CO . CH . CO_2C_2H_5$ enthalten. Der *Dimethyloxalessigester* spaltet kein Kohlenoxyd ab, ebenso wenig die Natrium- und Kupferverbindungen. Auch beim *Phenylcyanbrenztraubensäureester* (Benzylcyanidoxalester), $CO_2C_2H_5 . CO . CH(C_6H_5) . CN$, verläuft die Spaltung nicht glatt, während der ganz ähnliche *Phenyloxalessigester*, $CO_2C_2H_5 . CO . CH(C_6H_5) . CO_2C_2H_5$, sehr leicht in CO und Phenylmalonsäureester zerfällt. Etwas besser geht die Spaltung bei dem *Acetophenonoxalester* von statten: $C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . CO_2C_2H_5 = CO + C_6H_5 . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5$, und kann man diese Reaction als Darstellungsmethode für Benzoylessigester benutzen. Bei der *Acetophenonoxalsäure* (Benzoylbrenztraubensäure) verläuft die Spaltung ziemlich glatt nach der Gleichung: $C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . COOH = C_6H_5 . CO . CH_3 + CO + CO_2$. Auch gewisse Orthodiketone sind dieser Reaction fähig, wenn auch hier die Spaltung lange nicht mehr so glatt verläuft. Die Untersuchung erstreckte sich auf den Ketipinsäureester, $CO_2C_2H_5 . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5$, das Oxalyldiaceton, $CH_3 . CO . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CO . CH_3$, das Oxalyldiacetophenon, $C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CO . C_6H_5$, und das Diphenylketipinsäurenitril, $C_6H_5 . CH(CN) . CO . CO . CH(CN) . C_6H_5$. Die Zersetzung dieser Körper ist complicirt. Es wird nur etwa die Hälfte der für 1 Mol. berechneten Menge Gas abgegeben und der Rückstand verharzt oder verkohlt stark. Nur aus dem Oxalyldiaceton konnte etwas Aceton, aus dem Oxalyldiacetophenon Acetophenon isolirt werden. — Diese Versuche zeigen, dafs es Ketongruppen sind, die unter gewissen Verhält-

[1]) Ber. 28, 811—814. — [2]) Ber. 27, 792, 1091; JB. f. 1894, S. 933 u. 1579.

nissen als Kohlenoxyd aus dem Molekül ausgestofsen werden. Man darf also auch beim Oxalessigester, Dioxobernsteinsäureester u. s. w. annehmen, dafs nicht das Carbonyl der Carbäthoxylgruppe beim Erhitzen austritt, sondern dafs die mittelständigen Carbonylgruppen sich als Kohlenoxyd abspalten. *Min.*

Wilhelm Wislicenus und Walter Beckh. Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Oxalessigester[1]. — *Ammoniakoxalessigester*, $C_8H_{15}O_5N$, bildet sich, wenn Oxalessigester und Ammoniak in alkoholischer oder ätherischer Lösung unter Kühlung zusammengegeben werden, wobei sich das Product als weifses, krystallinisches Pulver ausscheidet. Es verändert sich sehr leicht, ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser. Es hat entschieden salzartige Eigenschaften, entwickelt mit Natronlauge Ammoniak und giebt mit Kupfersulfatlösung einen Niederschlag von Kupferoxalessigester. Schmelzp. 83° unter Zersetzung. Während Ammoniakacetessigester schon bei niederer Temperatur Wasser abspaltet und in den Amidocrotonsäureester, $CH_3.C(NH_2):CH.CO_2C_2H_5$, übergeht, tritt beim Ammoniakoxalessigester die analoge Condensation zu einem Amidofumar- oder -maleïnsäureester nicht ein; es bildet sich vielmehr durch Verseifung der einen Carboxäthylgruppe unter gleichzeitiger Condensation mit einem zweiten Molekül Oxalessigester und Ammoniakabgabe das *Ammonsalz des Triäthylesters der Aconitoxalsäure*, $C_{14}H_{21}O_9N$. Diesem von Claisen und Hori[2] durch Einwirkung von Kaliumacetat auf Oxalessigester dargestellten Ester kommt die Formel

$$\begin{array}{ll} H_5C_2OOC.CH & COOC_2H_5 \\ \quad\ddot{} & \dot{} \\ HOOC.C\text{——} & CH.CO.COOC_2H_5 \end{array}$$

zu. Das Ammonsalz, $C_{14}H_{21}O_9N$, krystallisirt in kleinen Nädelchen vom Schmelzp. 129°, ist löslich in Wasser und in Alkohol und zeigt eine starke, rothe Eisenchloridreaction. Das *Baryumsalz* der Aconitoxalestersäure, $(C_{14}H_{17}O_9)_2Ba + 2H_2O$, schmilzt bei 213 bis 215° unter Zersetzung. Das *Calciumsalz*, $(C_{14}H_{17}O_9)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in Nädelchen, die in Alkohol leicht, in heifsem Wasser schwer löslich sind. *Min.*

P. Petrenko-Kritschenko, L. Pissarjewsky und M. Herschkowitsch. I. Ueber die Wirkung der Substitution auf den Gang der Ketonreactionen[3]. — Nach Kehrmann und V. Meyer

---

[1] Ber. 28, 788—791. — [2] Ber. 24, 120; JB. f. 1891, S. 1733 f. — [3] Ann. Chem. 289, 52—58; J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 327—332.

wirkt bei den aromatischen Verbindungen die Diorthosubstitution durch zwei Radikale (Alkyle, Halogene, Carboxyle) auf den Gang der typischen Reactionen hemmend ein. Läfst sich dieser Satz auch auf die Fettreihe übertragen und in welcher Form wird sich dort diese Wirkung äufsern? Nach V. Meyer wäre diese Frage ein Mittel, zu prüfen, ob aliphatische Verbindungen mit offenen Ketten in Bezug auf die räumliche Stellung ihrer Atome den cyklischen Verbindungen vergleichbar sind. Die Verfasser untersuchten das Verhalten der substituirten Acetondicarbonsäureester gegen Phosphorpentachlorid. Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf den *Acetondicarbonsäureester* verläuft nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2.COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} CH.COOC_2H_5 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{array} + HCl + POCl_3.$$

Bei den substituirten Acetondicarbonsäureestern zeigte es sich, dafs aufser dem Grade der Substitution auch die Gröfse der substituirenden Radicale hemmend auf die Aeufserung der typischen Ketonreaction wirkt. *Monomethyl-* und *Monoäthylacetondicarbonsäureester* reagiren mit Phosphorsuperchlorid stürmisch schon in der Kälte, und auf dem Wasserbade vollzieht sich die Reaction sehr schnell. Dimethyl- und Diäthylproducte reagiren auch leicht mit Phosphorsuperchlorid. In den Trisubstitutionsproducten tritt die Gröfse des substituirenden Radicals hervor; das Trimethylproduct reagirt, das Triäthylproduct aber nicht. Tetramethyl- und Tetraäthyläther reagiren mit Phosphorpentachlorid gar nicht. Der *Tetramethylacetondicarbonsäureester* siedet unter 25 mm Druck bei 146 bis 152°. — Auch bei dem Acetessigester tritt der Einflufs der Substitution hervor, indem die für den Acetessigester normale Reaction mit Phosphorsuperchlorid bei dem Mono- und Disubstitutionsproducte in einfache Chlorirung übergeht. — Aus dem gechlorten Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf das Gemisch von Dimethyl- und Trimethylacetondicarbonsäureester erhielten Verfasser durch Verseifung mit Kali *Dimethylmalonsäure* vom Schmelzp. 186° und eine noch nicht näher untersuchte Säure, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich ist, bei 135° unter Zersetzung schmilzt und sich mit Eisenchlorid roth färbt. *Min.*

P. Petrenko-Kritschenko und S. Ephrussi. II. Ueber die Wirkung der Substitution auf den Gang der Ketonreactionen [1]. —

[1]) Ann. Chem. **289**, 58—61; J. russ. phys.-chem. Ges. **27**, 333—335.

Um die weniger energische Reaction der substituirten Acetondicarbonsäureester mit Phenylhydrazin zu verhindern, genügen nach den Beobachtungen der Verfasser zwei Radicale an zwei dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatomen (Diorthosubstitution). Monomethyl- und Monoäthylacetondicarbonsäureester reagiren ganz deutlich mit Phenylhydrazin, und zwar ersterer viel energischer. Die Reaction mit dem Monomethylester verläuft unter Austritt von Wasser nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3.CH.CO_2C_2H_5 \end{array} + NH_2NHC_6H_5 = \begin{array}{l} CH_2.CO_2C_2H_5 \\ | \\ C:N.NHC_6H_5 \\ | \\ CH_3.CH.CO_2C_2H_5 \end{array} + H_2O.$$

Durch zwei- bis dreistündige Erwärmung auf dem Wasserbade entsteht ein *Aether* von der Constitution I oder II:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_2.CO \\ |\qquad | \\ C:N.N.C_6H_5 \\ | \\ CH_3.CH.CO_2C_2H_5 \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_2.CO_2C_2H_5 \\ | \\ C:N.N.C_6H_5 \\ |\quad / \\ CH_3.CH.CO \end{array}$$

welcher aus verdünntem Alkohol in tafelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 129 bis 130° erhalten wird, in Alkohol leicht, in Aether und in Wasser schwer löslich ist. Die aus dem Aether durch Verseifung erhaltene Säure schmilzt bei 168 bis 169° unter Kohlensäureentwickelung, ist in Alkohol leicht, in Aether und Wasser schwer löslich und geht beim Erhitzen bis zu ihrem Schmelzpunkte in Aethylphenylpyrazolon (III) oder Dimethylphenylpyrazolon (IV) über:

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l} \quad CH_2.CO \\ \quad |\qquad | \\ C_2H_5.C:N.N.C_6H_5 \end{array} \qquad \text{IV.}\quad \begin{array}{l} CH_3.C:N.N.C_6H_5 \\ \qquad |\qquad | \\ CH_3.CH.CO \end{array}$$

Aethylacetondicarbonsäureester giebt mit Phenylhydrazin ein ölartiges Product. Dimethyl- und Diäthylacetondicarbonsäureester reagiren nicht mit Phenylhydrazin. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Methenylverbindungen der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{c} -CO-C-CO- \\ \| \\ CH \\ | \\ -CO-CH-CO- \end{array}$$

D. R.-P. Nr. 79087 [1]). — Methenylverbindungen der angegebenen Formel resultiren, wenn man die durch D. R.-P. Nr. 77354 [2]) geschützten Aethoxymethylenverbindungen auf die Alkalisalze der 1,3-Ketonsäureäther, der 1,3-Diketone und ähnlicher, die Gruppirung –CO–CH_2–CO enthaltender Verbindungen einwirken läſst. Läſst man z. B. eine alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Aethoxymethylenacetessigäther und Natracetessigäther einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, verdünnt darauf mit Wasser und fällt mit Essigsäure, so erhält man den bei 96° schmelzenden *Methenyldiacetessigäther*. Das in gleicher Weise aus Aethoxymethylenacetylaceton und Kaliumacetylaceton gewonnene *Methenyldiacetylaceton* ist bitterschmeckend und schmilzt bei 115°. In geringer Menge bilden sich diese Methenylverbindungen auch schon, wenn Orthoameisensäureäther mit überschüssigem Acetessigäther, Acetylaceton u. s. w. längere Zeit bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid gekocht werden (vgl. D. R.-P. Nr. 77354). *Smdt.*

Richard Anschütz und Hermann Pauly. Ueber isomere Osazone des Dioxobernsteinsäureäthylesters [3]). — Aus Dioxobernsteinsäureäthylester und Phenylhydrazin erhält man unter geeigneten Bedingungen auſser dem früher von Anschütz und Geldermann, sowie Parlato dargestellten *α-Dioxobernsteinsäureäthylesterosazon (Diphenylizindioxyweinsäureäthyläther)* vom Schmelzp. 120 bis 121° noch zwei neue isomere Osazone oder Dihydrazone des Dioxobernsteinsäureäthylesters. Das *β-Osazon* schmilzt bei 136 bis 137°, das *γ-Osazon* bei 173 bis 175°. Die *β*-Verbindung ist etwa 10 mal, die *γ*-Verbindung mehr als 100 mal so schwer in Aether löslich als die *α*-Verbindung. Das *α*-Osazon entsteht in überwiegender Menge aus 10 g Ester, 6 ccm absolutem Alkohol und 11 g Phenylhydrazin bei guter Kühlung und wird aus Aether umkrystallisirt. Das *β*-Osazon entsteht aus 8 g Phenylhydrazin, 6 ccm absolutem Alkohol und 10 bis 12 g Ester bei guter Kühlung; als Nebenproducte bilden sich Monohydrazone und das *γ*-Osazon. Das *γ*-Osazon entsteht in besserer Ausbeute, wenn man zu einer unter Eiskühlung mit SO_2 gesättigten Lösung von 10 g Phenylhydrazin in 10 ccm absolutem Alkohol 14 g Ester zutropfen läſst; es bildet ein grünlichweiſses Pulver. Die *β*-Modification ist die beständigste. Der Uebergang der *α*- und *γ*-Modification in die *β*-Modification erfolgt beim andauernden Kochen mit indifferenten Lösungsmitteln. Viel rascher verwandelt sich

---

[1]) Patentbl. 16, 112. — [2]) Daselbst 15, 871. — [3]) Ber. 28, 64—69; vgl. auch JB. f. 1894, S. 937.

die α-Modification in die β-Modification durch Behandeln mit Jod oder mit SO_2 in ätherischer Lösung. Eine Umlagerung der β-Modification in das α- oder γ-Osazon wurde nicht erreicht. Die drei Osazone geben mit Eisessig in der Wärme dasselbe *Lactazam* oder Ketopyrazolonderivat,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N\text{———————}N \\ \quad\quad\quad\quad\quad CO.C(N.NH.C_6H_5).C.CO_2C_2H_5, \end{array}$$

vom Schmelzp. 154°. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und Salzsäure in ätherischer Lösung geht das α-Osazon in das *Osotetrazon*,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N.N:C.CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5.N.N:C.CO_2C_2H_5, \end{array}$$

über, feine, violettschwarze Nädelchen oder granatrothe Prismen vom Schmelzp. 143° unter Zersetzung. Aus dem β- und γ-Osazon konnte das Osotetrazon nicht erhalten werden. Aus dem Dioxobernsteinsäure-n-propylester und Phenylhydrazin entsteht zunächst eine additionelle Verbindung,

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH.NH.C(OH).CO_2.C_3H_7 \\ C_6H_5NH.NH.C(OH).CO_2.C_3H_7, \end{array}$$

vom Schmelzp. 112° unter Zersetzung. Auch der Aethylester giebt mit Phenylhydrazin unter sehr guter Kühlung ein Additionsproduct (weifse Nädelchen vom Schmelzp. 116 bis 118°), welches mit Aether α-Osazon, mit Alkohol β-Osazon giebt. Auch von dem n-Propylester der Dioxobernsteinsäure wurden isomere Osazone erhalten; das aus ihnen gewonnene Lactazam oder Pyrazolonderivat schmilzt bei 115°. Der Dioxobernsteinsäureäthylester liefert ein Monophenylhydrazon, welches beim Behandeln mit SO_2 oder HCl-Gas in ätherischer Lösung in eine bei 77° schmelzende, schwerer lösliche isomere Modification überzugehen scheint. Durch Einwirkung des Phenylhydrazins auf die alkoholische Lösung der oben erwähnten Lactazame entsteht eine neue, in Alkalien lösliche Verbindung, $C_{16}H_{16}O_3N_4$, vom Schmelzp. 256°. — Das von Fittig, Daimler und Keller [1]) beschriebene Osazon des Ketipinsäureesters liefert beim Kochen mit Eisessig das *Di-(1)-phenyl-(3, 3)-bispyrazolon*,

$$\begin{array}{l} N(C_6H_5).N \\ CO.CH_2.C.C.CH_2.CO \\ \quad\quad\quad\quad\quad N\text{———}N.C_6H_5, \end{array}$$

---

[1]) Ann. Chem. 249, 199; JB. f. 1888, S. 1874 ff.

welches bei 275° unter Zersetzung schmilzt und die Pyrazolonreactionen zeigt. *Min.*

E. Hofacker und E. A. Kehrer. Ueber eine neue zweibasische Ketonsäure, $C_{10}H_{14}O_6$ [1]. — Bei der Condensation von Lävulinsäure mit Furfurol bei Gegenwart von Natronlauge entsteht ein Gemenge von δ-Furfural- mit βδ-Difurfurallävulinsäure. Zur Trennung beider Säuren behandelt man das Gemenge wiederholt mit heifsem, aber nicht kochendem Wasser, wobei vorwiegend die δ-Säure in Lösung geht. Die *δ-Furfurallävulinsäure* krystallisirt in schwach gelblichen Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 115 bis 116°. Bei der Behandlung mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung wird die δ-Säure nach der folgenden Gleichung gespalten:

```
CH.CH
 ..  ..
CH  C.CH:CH.CO.(CH2)2.COOH + 2H2O
  \/
  O
       = COOH.CH2.CH2.CO.(CH2)2.CO.(CH2)2.COOH.
```

Man erhält zunächst den *Diäthylester einer p-φ-Diketosebacin-(normalen Dilävulin- oder Acetonylacetondiessig-)säure*, $C_{14}H_{22}O_6$, welcher aus leicht flüchtigem, heifsem Petroläther in weifsen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 46° krystallisirt. Der Ester löst sich sehr leicht in Aether, leicht in Aceton, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methyl- und Aethylalkohol, schwerer in Schwefelkohlenstoff, nicht in Wasser. Beim langsamen Verdunsten einer ätherischen Lösung erhält man grofse, farblose, wasserhelle, rhombische Tafeln. Der auf dieselbe Weise darstellbare Dimethyläther schmilzt bei 92°. Beide Ester besitzen im Gegensatz zur Säure einen sehr bitteren Geschmack. Die Verseifung der Ester gelingt am besten durch kurzes Erhitzen mit concentrirter, reiner Salzsäure auf dem Wasserbade. Die *Säure*, $C_{10}H_{14}O_6$, schmilzt bei 156 bis 157°, ist in kaltem Wasser leicht, in heifsem sehr leicht löslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroläther, Chloroform auch beim Erwärmen fast unlöslich; von Alkohol, Aceton, Essigäther wird sie in der Kälte wenig, in der Wärme leicht aufgenommen. Aus heifsem Wasser krystallisirt die Säure in weifsen Blättchen oder Schüppchen. Sie reducirt Fehling'sche Lösung und liefert ein festes Hydrazon. Bei der Verseifung des Diäthylesters mit alkoholischem Kali erhält man ein Gemenge der Säure $C_{10}H_{14}O_6$ und einer noch

---

[1] Ber. 28, 917—921.

nicht näher untersuchten Säure vom Schmelzp. 89 bis 90°, welche auch bei der Sprengung des Furfurankernes als Nebenproduct entsteht. ***Min.***

E. Knövenagel. 1,5-Diketone. [II. Mittheilung [1].] — In Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen [2]) beschreibt Verfasser die 1,5-Diketone, welche durch Condensation der Aldehyde mit Acetessigester und mit Acetondicarbonsäureester entstehen. Die Versuche wurden in Gemeinschaft mit H. Heidrich, F. Neurath, A. Ortmann, J. Jacobs und E. Junger ausgeführt. — *Condensation von Isobutylaldehyd mit Acetessigester. Isobutylidendiacetessigester*, $(CH_3)_2CH.CH[CH(COCH_3)(COOC_2H_5)]_2$, entsteht durch Condensation des Acetessigesters mit Isobutylaldehyd bei Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin, krystallisirt aus stark verdünntem Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 117°, ist in Alkohol, Aether und Alkalien leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine violettrothe Färbung. Durch Wasserabspaltung geht der Körper in das ölförmige *3-Methyl-5-isopropyl-4,6-dicarboxäthyl-Δ_2-keto-R-hexen* über, welches sehr leicht ein Carboxäthyl verliert und ein Gemisch von *3-Methyl-5-isopropyl-4-carboxäthyl-Δ_2-keto-R-hexen* (Formel I) (giebt mit Eisenchlorid keine Färbung) und *3-Methyl-5-isopropyl-6-carboxäthyl-Δ_2-keto-R-hexen* (Formel II) (giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung) liefert, welche durch ihr Verhalten gegen Natronlauge getrennt werden, in welcher der erstere als δ-Ketonsäureester unlöslich ist, während der letztere als β-Ketonsäureester sich leicht darin auflöst. Das Estergemisch geht unter 17 mm Druck bei 170° als gelbliches Oel über, ist unlöslich in Wasser, dagegen mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln. Der β-Ketonsäureester wird durch Kalilauge schon in der Kälte verseift, während der δ-Ketonsäureester erst beim Erwärmen angegriffen wird. Durch Ansäuern der alkalischen Lösungen unter Kühlung erhält man die beiden Säuren als zähe Oele, welche zum Unterschiede von den Estern in Ligroin unlöslich sind.

```
        I.                         II.                         III.
      C.CH3                      C.CH3                       C.CH3
  CH//  \CH.COOC2H5          CH//  \CH2                  CH//  \CH2
    |    |                     |    |                      |    |
  CO\   /CH.CH(CH3)2         CO\   /CH.CH(CH3)2          CO\   /CH.CH(CH3)2
     CH2                        CH.COOC2H5                  CH2
```

[1]) Ann. Chem. 288, 321—360. — [2]) Daselbst 281, 25; JB. f. 1894, S. 1653.

Diese Säuren zersetzen sich schon in der Kälte unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von *3-Methyl-5-isopropyl-Δ_2-keto-R-hexen*, $C_{10}H_{16}O$ (Formel III), welches auch durch Kochen des Isobutylidendiacetessigesters mit Schwefelsäure oder mit Kalilauge entsteht. Es bildet ein farbloses Oel von erfrischendem Geruch, siedet unter 18 mm Druck bei 128°, unter gewöhnlichem Druck bei 244° und mischt sich mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnifs. — *Condensation von Isovaleraldehyd und Acetessigester.* Bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin erhält man *Isovalerylidendiacetessigester*, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH[CH(COCH_3)(COOC_2H_5)]_2$, welcher aus verdünntem Alkohol oder aus einer Mischung von Alkohol und Ligroin in derben Krystallen vom Schmelzp. 134 bis 135° krystallisirt in heifsem Alkohol leicht, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol wenig löslich ist. *3-Methyl-5-isobutyl-4, 6-dicarboxäthyl-Δ_2-keto-R-hexen*, $C_{17}H_{26}O_5$, bildet sich, wenn man Isovalerylidendiacetessigester mit Wasser kocht und dann im Vacuum fractionirt; es bildet eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 186 bis 188° bei 20 mm Druck. Das *Oxim*, $C_{17}H_{27}O_5N$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 108 bis 109°, ist in Alkali, Aether und Benzol leicht löslich und giebt ein *Benzoylderivat*, $C_{24}H_{31}O_6N$, welches aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 157 bis 158° krystallisirt. *3-Methyl-5-isobutylmonocarboxäthyl-Δ_2-keto-R-hexen*, $C_{14}H_{22}O_3$, bildet sich durch Kochen des Dicarbonsäureesters vom Siedep. 186 bis 188° mit 20 proc. Schwefelsäure; farblose Flüssigkeit vom Siedep. 167 bis 169° unter 20 mm Druck. Trotz des constanten Siedepunktes ist der Körper ein Gemenge eines β-Ketonsäureesters, welcher mit Eisenchlorid eine dunkelviolettrothe Färbung giebt, und eines δ-Ketonsäureesters, welcher mit Eisenchlorid keine Farbenreaction giebt; beide Ester zeigen den Siedepunkt des Gemenges. Das *Hydrazon des β-Ketonsäureesters*, $C_{20}H_{28}O_2N_2$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 162 bis 163°. Das *Oxim des δ-Ketonsäureesters*, $C_{14}H_{23}O_3N$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 101 bis 103° und giebt ein *Benzoylderivat*, $C_{21}H_{27}O_4N$, welches aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 146 bis 148° krystallisirt. *3-Methyl-5-isobutyl-Δ_2-keto-R-hexen*, $C_{11}H_{18}O$, entsteht aus Valerylidendiacetessigester, aus 3-Methyl-5-isobutyl-4, 6-dicarboxäthyl-Δ_2-keto-R-hexen und aus den beiden Monocarbonsäureestern des 3-Methyl-5-isobutyl-Δ_2-keto-R-hexen durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge; es bildet ein wasserhelles, angenehm riechendes Oel, das unter 22 mm

Druck bei 146 bis 148° und unter 10 mm Druck bei 130° übergeht. Das *Oxim*, $C_{11}H_{19}ON$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 92 bis 94° und giebt ein *Benzoylderivat* (farblose Blättchen aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 138 bis 140°. Das *Hydrazon* des Methylisobutylketo-R-hexens, $C_{17}H_{24}N_2$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 149 bis 151°. *3-Methyl-5-isobutylphenol*, $C_{11}H_{16}O$, wird aus Methylisobutylketo-R-hexen durch Addition von Brom und Behandlung mit Chinolin erhalten; es siedet bei 20 mm Druck bei 142 bis 144° und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung; das *Tribromid*, $C_{11}H_{13}OBr_3$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 128 bis 130°. — Bei der *Condensation von Oenanthol mit Acetessigester* erhält man den *Oenanthylidendiacetessigester*, $CH_3.(CH_2)_5.CH[CH(COCH_3)(COOC_2H_5)]_2$, welcher aus Ligroin in weifsen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 71° krystallisirt, in Alkohol leicht, in Aether und Benzol sehr leicht löslich ist. *3-Methyl-5-hexyl-4, 6-dicarboxäthyl-Δ_2-keto-R-hexen*, $C_{19}H_{30}O_5$, wird wie das entsprechende Product aus Isovaleraldehyd gewonnen und geht unter 17 mm Druck bei 202 bis 204°, unter 9 mm Druck bei 195 bis 196° über; das *Oxim*, $C_{19}H_{31}O_5N$, bildet Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzp. 116 bis 118° und giebt ein *Benzoylderivat*, welches aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 165 bis 166° krystallisirt. *3-Methyl-5-hexylmonocarboxäthyl-Δ_2-keto-R-hexen*, $C_{16}H_{26}O_3$, entsteht durch Verseifung des Methylhexyldicarboxäthylketo-R-hexens oder durch Erhitzen des Oenanthylidendiacetessigesters mit Wasser auf 150 bis 160° und ist ein Gemisch eines β-Ketonsäureesters mit einem δ-Ketonsäureester. Der β-Ketonsäureester giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelviolettrothe Färbung und mit Phenylhydrazin einen Körper (orangegelbe Nadeln aus Alkohol) vom Schmelzp. 146 bis 147°. Der δ-Ketonsäureester liefert mit Phenylhydrazin eine rothe, ölige Masse und mit Hydroxylamin ein *Oxim*, $C_{16}H_{27}O_3N$, welches aus verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 109 bis 111° krystallisirt; das *Benzoylderivat des Oxims*, $C_{23}H_{31}O_4N$ (weifse Nadeln aus Alkohol), schmilzt bei 157 bis 159°. *3-Methyl-5-hexyl-Δ_2-keto-R-hexen*, $C_{13}H_{22}O$, erhält man als Endproduct der Verseifung sowohl des Oenanthylidendiacetessigesters, als auch des carboxäthylhaltigen, ringförmigen Productes; es destillirt bei 20 mm Druck bei 166 bis 168° und ist mit organischen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen mischbar; das *Oxim*, $C_{13}H_{23}ON$, bildet Krystalle vom Schmelzp. 103 bis 105° und liefert ein

Benzoylderivat (weifse Blättchen aus Alkohol) vom Schmelzp. 150 bis 152°; das *Hydrazon*, $C_{19}H_{23}N_2$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 157 bis 159°. *3-Methyl-5-hexylphenol*, $C_{13}H_{20}O$, aus Methylhexylketo-R-hexen, siedet bei 160 bis 162° bei 18 mm Druck und liefert ein *Tribromid*, $C_{13}H_{17}OBr_3$, vom Schmelzp. 137 bis 139°. — *Gewinnung von 1, 5-Diketonen aus Acetondicarbonsäureester.* Durch Condensation von Benzaldehyd mit Acetondicarbonsäureester mittelst Diäthylamin oder Piperidin oder Ammoniak entsteht *Benzylidenbisacetondicarbonsäureester*, $C_6H_5CH[CH(COOC_2H_5)(COCH_2COOC_2H_5)]_2$, welcher aus Alkohol in weifsen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 146° krystallisirt, in Aether und Ligroin fast unlöslich, in heifsem Chloroform, Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich, in Wasser unlöslich ist; das Oxim des Esters konnte nicht erhalten werden. Eine weitere Condensation des Esters mit noch 1 Mol. Benzaldehyd, wobei ein Körper mit acht Kohlenstoffatomen im Ringe entstehen müfste, gelang trotz der günstigen Bedingungen nicht. Die Versuche zur Gewinnung des 5-Phenyl-2, 4, 6-tricarboxäthyl-Δ_2-keto-R-hexen-3-essigesters ergaben keine guten Resultate. *3-Methyl-5-phenyl-Δ_2-keto-R-hexen*, $C_{13}H_{14}O$, entsteht, wenn man Benzylidenbisacetondicarbonsäureester zunächst mit Natriumalkoholat und dann mit wässerigem Kalihydrat behandelt; es siedet bei 188 bis 189° unter 18 mm Druck, schmilzt bei 135° und giebt ein Oxim vom Schmelzp. 115°. — *Methylenbisacetondicarbonsäureester*, $CH_2[CH(COOC_2H_5)(COCH_2COOC_2H_5)]_2$, entsteht durch Condensation von Acetondicarbonsäureester mit Formaldehyd in 40proc. wässeriger Lösung bei Gegenwart von Diäthylamin, bildet seideglänzende Krystalle vom Schmelzp. 105°, ist in Wasser und Ligroin unlöslich, in Aether schwer löslich, in Chloroform, Benzol, Eisessig und heifsem Alkohol leicht löslich. *3-Methyl-Δ_2-keto-R-hexen* entsteht durch Verseifung des Methylenbisacetondicarbonsäureesters mit verdünnter Schwefelsäure und siedet bei 199 bis 200°. — *Aethylidenbisacetondicarbonsäureester*, $CH_3.CH[CH(COOC_2H_5)(COCH_2COOC_2H_5)]_2$, aus Acetondicarbonsäureester und Acetaldehyd bei Gegenwart von Diäthylamin, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 115°, ist in Wasser und Ligroin unlöslich, in Alkohol und Benzol schwer löslich, in Aether und heifsem Alkohol leicht löslich und giebt bei der Verseifung das 3, 5-Dimethyl-Δ_2-keto-R-hexen, welches mit dem aus Aethylidendiacetessigester dargestellten Körper identisch ist. — *Isobutylidenbisacetondicarbonsäureester*, $(CH_3)_2CH.CH[CH(COOC_2H_5)(COCH_2COOC_2H_5)]_2$, aus Acetondicarbon-

säureester und Isobutylaldehyd mittelst Diäthylamin, krystallisirt aus Alkohol, schmilzt bei 104° und liefert bei der Verseifung das *3-Methyl-5-isopropyl-Δ_2-keto-R-hexen*, $C_{10}H_{16}O$, welches unter 15 mm Druck bei 124 bis 125° siedet. — *Isovalerylidenbisacetondicarbonsäureester*, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH[CH(COOC_2H_5)(COCH_2COOC_2H_5)]_2$, aus Acetondicarbonsäureester und Isovaleraldehyd, scheidet sich aus Alkohol in weifsen Krystallen vom Schmelzp. 118° ab, ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und heifsem Alkohol und liefert bei der Verseifung das bekannte 3-Methyl-5-isobutyl-Δ_2-keto-R-hexen. — *Oenanthylidenbisacetondicarbonsäureester*, $CH_3.(CH_2)_5.CH[CH(COOC_2H_5)(COCH_2COOC_2H_5)]_2$, entsteht aus Acetondicarbonsäureester und Oenanthol und bildet weifse, seideglänzende Krystalle vom Schmelzp. 125°; durch Verseifung entsteht das 3-Methyl-5-hexyl-Δ_2-keto-R-hexen, $C_{13}H_{22}O$, welches mit dem früher aus Oenanthylidendiacetessigester dargestellten Product identisch ist. *Min.*

Wilhelm Wislicenus und Max Nassauer. Ueber den Oxalbernsteinsäureester [1]. — Der bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxalsäureester und Bernsteinsäureester erhaltene *Oxalbernsteinsäureester* [2], $COOC_2H_5.COCH(COOC_2H_5).CH_2COOC_2H_5$, ist ein echter β-Ketonsäureester; seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Bei den früheren Analysen hatte der Ester stets einen um 0,6 bis 0,8 Proc. zu hohen Wasserstoffgehalt ergeben. Die Ursache fand sich nun in einer Zersetzung bei der Destillation des Esters, welche bei gewöhnlichem Druck sehr glatt unter Bildung von Kohlenoxyd und Aethantricarbonsäureester verläuft [3]. Bei der Vacuumdestillation tritt der Zerfall in weit geringerem Grade ein. Der nicht destillirte, durch Kaliumcarbonat gereinigte Ester bildet ein fast farb- und geruchloses Oel und giebt richtige Analysenzahlen. Der Oxalbernsteinsäureester ist — abweichend von den anderen β-Ketonsäureestern — der Ketonspaltung nicht fähig; an Stelle der Ketonspaltung tritt ausnahmslos die Säurespaltung (Zerfall in Alkohol, Oxalsäure und Bernsteinsäure) ein. Die Spaltung wurde mit verdünnter Schwefelsäure, mit verdünnter Kalilauge, mit Barytwasser und mit Wasser versucht. Bei der Reduction des Oxalbernsteinsäureesters mit Natriumamalgam entsteht der *Ester der Isocitronensäure (Ester der 2-Pentanoldisäure-3-methylsäure)*, $COOC_2H_5.CH(OH).CH(COOC_2H_5).CH_2.COOC_2H_5$,

---

[1] Ann. Chem. 285, 1—10. — [2] Ber. 22, 885; JB. f. 1890, S. 1443 f. — [3] Ber. 27, 792; JB. f. 1894, S. 933.

in einer Ausbeute von etwa 70 Proc. der berechneten. Der neue Ester ist ein ziemlich dickflüssiges, farb- und geruchloses Oel, das sich in Wasser nur wenig löst, unter 14 mm Druck bei 149 bis 150°, unter gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt etwas über 260° siedet. Die nach den Angaben von Fittig und Miller[1]) aus dem Baryumsalze dargestellte Isocitronensäure wurde gleichfalls als hygroskopische Masse erhalten. Das *isocitronensaure Natron*, $C_6H_5O_7Na_3$, ist ein schneeweifser Niederschlag, der in Wasser sehr leicht löslich ist. *Min.*

Wilhelm Wislicenus und August Böckler. Ueber den Dioxalbernsteinsäureester[2]). — Die Vorbedingung für die Ketonsäureestersynthesen ist bekanntlich die Anwesenheit eines reactionsfähigen Methens ($-CH_2-$), in das die Ester der starken, organischen Säuren (Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Phtalsäure, Dioxobernsteinsäure u. a.) unter dem Einflusse von Natriumäthylat eingreifen. Reactionsfähig wird das Methen durch die Nachbarschaft einer negativen Atomgruppe ($COOC_2H_5$, CN, CO u. s. w.). Die Reactionsfähigkeit hängt nicht nur von der Natur des ersten, sondern auch des zweiten Substituenten des Methens ab und es scheint, als ob an dieser zweiten Stelle positive Gruppen günstig, negative dagegen ungünstig sind. Der Bernsteinsäureester bietet die Möglichkeit zum Eingreifen des Oxalesters zweimal. In der That entsteht aus 2 Mol. Oxalester, 2 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Bernsteinsäureester der *Dinatriumdioxalbernsteinsäureester*,

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5.CO.CNa.COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5.CO.CNa.COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} COOC_2H_5.C(ONa):C.COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5.C(ONa):C.COOC_2H_5. \end{array}$$

Dieses Salz ist eine gelbliche, an der Luft feucht werdende Masse und wird von den Verfassern als „ursprüngliche Natriumverbindung" bezeichnet; es ist in Wasser und in kaltem Alkohol sehr leicht löslich. Die Lösung besitzt alkalische Reaction und reducirt — mit Essigsäure schwach angesäuert — beim Erwärmen Kupferacetat- und Quecksilberchloridlösung, letztere unter intensiver Rothfärbung. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung fällt das gelblichweifse Natriumsalz der Lactonestersäure (s. u.). Der freie Dioxalbernsteinsäureester bildet ein gelbliches, dickflüssiges, nach langem Stehen zu einer halbfesten Masse erstarrendes Oel, das mit dem Lacton verunreinigt ist; eine vollkommene Reinigung konnte nicht erreicht werden. Der Ester verbindet sich leichter

[1]) Ann. Chem. 255, 47; JB. f. 1890, S. 1474 f. — [2]) Ann. Chem. 285, 11—34.

mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Ammoniak und erfährt bei der Destillation im Vacuum Spaltung in Kohlenoxyd und Aethantetracarbonsäureester, $C_{14}H_{22}O_8$, vom Schmelzp. 75°. Die alkoholische Lösung des Dioxalbernsteinsäureesters wird durch Eisenchlorid tief braunroth gefärbt. Wird die wässerige Lösung der ursprünglichen Dinatriumverbindung unter Vermeidung von Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, so erhält man in Form gelber, krystallinischer Krusten den *Natriumdioxalbernsteinsäurelactonester*, $C_{14}H_{15}O_9Na$, welcher in kaltem Wasser und in siedendem Alkohol schwer löslich ist und beim Erwärmen Kupferacetat-, Fehling'sche und Quecksilberchloridlösung reducirt. Der freie *Dioxalbernsteinsäurelactonester*,

```
     COOC2H5.C══C.COOC2H5                     COOC2H5.C═C.COOC2H5
             |    >O           oder                   |   >O       ,
COOC2H5.CO.CH.CO                      COOC2H5.C(OH):C−CO
```

wird durch Ansäuern der wässerigen Lösung der Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 89 bis 90° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Petroläther, sehr schwer in Wasser. Der Ester besitzt stark saure Eigenschaften, löst sich leicht in verdünnter Natronlauge, in Soda-, Natriumcarbonat- und in Natriumacetatlösung und reducirt bei Gegenwart von Natriumacetat beim Erwärmen Kupferacetat- und Quecksilberchloridlösung. Er zeigt ganz das Verhalten der β-Ketonsäureester, indem durch Einwirkung eines Moleküles Natriumäthylats ein Wasserstoffatom durch Natrium substituirt wird. Bei der Einwirkung von 2 Mol. Natriumäthylat bildet sich der ursprüngliche Dinatriumdioxalbernsteinsäureester, $C_{16}H_{20}O_{10}Na_2$, so dafs also die Lactongruppe Natriumäthylat addirt, nachdem ein Wasserstoffatom des Esters durch Natrium ersetzt ist. Die *Ammoniumverbindung des Lactonesters*, $C_{14}H_{15}O_9 . NH_4$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in farblosen Blättchen, schmilzt bei ca. 160° unter Zersetzung, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich, in Benzol und in Aether unlöslich. Beim Erwärmen des Lactonesters mit essigsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung entsteht der *Körper* $C_{26}H_{30}O_8N_4$, welcher aus heifsem Alkohol in farblosen, kleinen Krystallen vom Schmelzp. ca. 138° erhalten wird und sich in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe löst. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Der Körper ist wahrscheinlich ein Doppelhydrazon, kann aber auch ein Hydrazonhydrazid sein:

$$\begin{array}{ll} \overset{N_2H.C_6H_5}{\ddot{}} & \\ COOC_2H_5.C.CH.COOC_2H_5 & COOC_2H_5.C:C<^{COOC_2H_5}_{OH} \\ COOC_2H_5.C.CH.COOH & COOC_2H_5.C.CH.CO.NH.NH.C_6H_5 \\ N_2H.C_6H_5 & N_2H.C_6H_5. \end{array}$$

Läfst man auf 1 Mol. des Dioxalbernsteinsäureesters oder seines Lactons 2 Mol. Alkali einwirken, so entsteht das *Natriumsalz der Dioxalbernsteinlactonestersäure*, $C_{12}H_{10}O_9Na_2$, welches in Alkohol unlöslich, in Wasser leicht löslich mit neutraler Reaction ist, Kupferacetat und Quecksilberchlorid beim Erwärmen reducirt und beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die *Lactonestersäure des Dioxalbernsteinsäureesters*,

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5.C{=\!=}C.COOH \\ \qquad\qquad\;\; | \quad >O \\ COOC_2H_5.CO.CH-CO \end{array} ,$$

liefert. Diese Säure krystallisirt aus Benzol oder Chloroform in feinen, weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 170 bis 171°, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, giebt ein öliges Hydrazon, zerfällt beim Kochen mit Alkali in Oxalsäure und Bernsteinsäure und färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid tief braunroth. *Diäthylester der Dioxalbernsteinsäure*, $COOC_2H_5.CO.CH(COOH).CH(COOC_2H_5).CO.COOH + 3H_2O$, bildet sich durch Versetzen der wässerigen Lösung des Natriumsalzes, $C_{12}H_{10}O_9Na_2$, mit 20 proc. Natronlauge; er krystallisirt aus wenig heifsem Wasser in kleinen, glänzenden Rhomben vom Schmelzp. 90 bis 92° und wird beim Erhitzen unter Verlust von 4 Mol. Wasser in die Lactonestersäure, $C_{12}H_{12}O_9$, vom Schmelzp. 170° zurückverwandelt. Die Diäthylestersäure ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroin; sie reducirt Kupferacetat-, Fehling'sche Lösung und bei Gegenwart von Natriumacetat auch Quecksilberchloridlösung. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich mit Eisenchlorid tief violett. Mit Phenylhydrazin entsteht ein gelbliches Hydrazon vom Schmelzp. 160 bis 165°; mit Barytwasser erhält man ein Baryumsalz, $C_{12}H_{12}O_{10}Ba + H_2O$. Eine weitere Verseifung des Dioxalbernsteinsäureesters gelingt nicht; beim Erwärmen mit Alkali erfolgt rasch die Säurespaltung unter Bildung von Oxalsäure und Bernsteinsäure. *Min.*

Gesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

H. Brunner und E. Chuard. Ueber die Anwesenheit der Glyoxylsäure in den grünen Früchten[1]. — Nach Ordonneau kommt in dem Saft der grünen Trauben und in dem Destillationsrückstande gewisser Weine eine Säure vor, die er als Wein-Aepfelsäure (acide tartro-malique) bezeichnet. In dem Safte der Früchte, die sich der Reife näherten, hatten Verfasser niemals Glyoxylsäure erkannt. In den unvollkommen reifen Früchten konnten sie jedoch durch Neutralisation mit Kalk oder durch Ausäthern des Abdampfrückstandes die Glyoxylsäure isoliren. Mit Hülfe dieses Verfahrens und der Eigenschaft der Glyoxylsäure, ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, kann man die Verminderung dieser Säure in dem Maſse verfolgen, wie sich die Frucht entwickelt, bis schlieſslich vor der Reife die Säure verschwindet. Nicht allein an Trauben, sondern auch an Blättern und Knospen verschiedener Pflanzenarten konnten Verfasser dieses constatiren. Zum Schluſs erwähnen Verfasser ihre theoretische Ansicht über die ersten Assimilationsproducte der Vegetabilien, insbesondere der organischen Säuren. Nach dieser Theorie entstehen nach einander Ameisensäure, Oxalsäure, Glyoxylsäure, Glycolsäure, Bernsteinsäure und Aepfelsäure. *Tr.*

Carl Böttinger. Zur Kenntniſs der Glyoxylsäure. [III. Abhandlung[2].] — *Glyoxylsäure und Paratoluidin.* 16 g Paratoluidin werden in 120 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit 80 ccm Aether verdünnt und in die Mischung unter Umrühren 12 ccm Glyoxylsäure vom spec. Gew. 1,32 eingetragen. Die über Nacht gestandene Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade verdampft und mit Wasser versetzt. Man erhält so eine teigige Masse, aus welcher p-Toluidinessigsäure-p-toluid, p-Toluidinessigsäure und p-Toluyl-p-methylimesatin isolirt wurden. *p-Toluidinessigsäure-p-toluid*, $C_7H_7 . N : CH . CO . NH . C_7H_7$, löst sich sehr leicht in Alkohol und Benzol, bildet ein durchsichtiges, rothbraunes, sprödes Harz, schmilzt unter 100° und spaltet sich beim directen Erhitzen in p-Toluidin, Toluidinharnstoff und einen nach Isonitril riechenden Körper. *p-Toluidinessigsäure*, $C_7H_7N : CH . COOH$, ist in Aether und Benzol fast unlöslich, löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Ammoniak und verdünnten Alkalien. Sie löst

[1] Bull. soc. chim. [3] 13, 126—128. — [2] Arch. Pharm. 233, 100—104; vgl. bezüglich der früheren Abhandlungen JB. f. 1894, S. 942 ff.

sich leicht in absolutem Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Wasserzusatz als fast weifses Pulver gefällt, welches bei 193° unter Zersetzung schmilzt. *p-Toluyl-p-methylimesatin*,

$$\begin{array}{l} C_7H_7N:C—C_6H_3.CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\quad\; CO—NH \end{array},$$

krystallisirt aus heifsem Alkohol in goldgelben Blättchen vom Schmelzp. 259° und löst sich in concentrirter Salzsäure mit tiefbrauner Farbe. *Min.*

Carl Böttinger. Zur Kenntnifs der Glyoxylsäure. [IV. Abhandlung[1]).] — *Condensation mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.* Die Condensationsproducte entstehen, wenn die mit überschüssigem Kohlenwasserstoff überdeckte concentrirte Schwefelsäure ($d = 1{,}84$) mit Schnee gekühlt, die Glyoxylsäure allmählich eingetragen und dann andauernd unter fortwährendem Kühlen geschüttelt wird. Sie scheiden sich auf einmal an den Gefäfswänden und an der Oberfläche der Schwefelsäure in Gestalt dicker, weifser Massen ab. Bei der Condensation mit Benzol erhält man neben Diphenylessigsäure das *Diphenylglycolid*, $C_{14}H_{10}O_2$, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol, Chloroform und Aether leicht löslich ist und aus Aether in kleinen, farblosen Gebilden krystallisirt und bei 140° schmilzt. — Aus Toluol erhält man *Ditolylglycolid*, $C_{16}H_{14}O_2$ (Tafeln aus Aether vom Schmelzp. 131 bis 132°), und *Ditolylsäure* oder *Anhydroditolylglycolsäure*, $C_{32}H_{30}O_5$, welche in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich ist, eine starke Säure ist und nicht krystallinisch erhalten werden konnte. — Aus glyoxylsaurem Natrium erhält man mit Chlorcalcium ein farbloses, schön krystallisirendes, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliches Salz von der Zusammensetzung ($C_2H_3O_4Na + C_2H_3O_4ca$). *Min.*

Carl Böttinger. Zur Kenntnifs der Glyoxylsäure. [V. Abhandlung[2]).] — *Condensation mit Amidosäuren.* Die Condensation der Glyoxylsäure mit den drei Amidobenzoësäuren verläuft der Hauptsache nach gemäfs der Gleichung:

$$C_2H_2O_3 + C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ COOH \end{cases} = \begin{array}{l} C_6H_4.N:CH.COOH \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O.$$

Bei dieser Gelegenheit untersuchte Verfasser die Oxalate der drei Amidobenzoësäuren, welche nach der Formel $(C_7H_7NO_2)_2C_2H_2O_4$ zusammengesetzt sind und erst oberhalb 260° schmelzen. Das Condensationsproduct aus Glyoxylsäure und Anthranilsäure,

[1]) Arch. Pharm. 233, 111—118. — [2]) Daselbst, S. 199—209.

$C_9H_7O_4N$, entsteht in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur und bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches erst über 260° schmilzt; es löst sich leicht in concentrirten Mineralsäuren, in Eisessig und in Alkohol; in Benzol und in Aether ist es ganz unlöslich. Der Körper ist eine ziemlich starke Säure, leicht löslich in Ammoniak und unter Austreiben von Kohlensäure in kalter, verdünnter Sodalösung; aus diesen Lösungen wird er von Salzsäure wieder abgeschieden. Das Silbersalz, $C_9H_5O_4NAg_2$, ist ein lichtempfindlicher, gelber Niederschlag. — Aus Glyoxylsäure und p-Amidobenzoësäure erhält man in analoger Weise ein Condensationsproduct, $C_9H_7O_4N$, welches in Barytwasser leicht löslich ist; es beginnt von 226° ab zusammenzubacken und steigt alsdann im Schmelzröhrchen. Das Condensationsproduct aus m-Amidobenzoësäure, $C_9H_7O_4N$, ist ebenfalls in Barytwasser leicht löslich und backt beim Erhitzen von 215° ab zusammen. ***Min.***

Carl Böttinger. Zur Kenntnifs der Glyoxylsäure. [VI. Abhandlung [1].] — *Verhalten gegen Kohlenhydrate.* I. Glyoxylsäure und Stärke. Die Glyoxylsäure wirkt auf die Stärke im Sinne einer Mineralsäure ein; es entsteht eine Zuckerart, welche wie der Traubenzucker Fehling'sche Lösung reducirt. Beim Erwärmen der Stärke mit überschüssiger Glyoxylsäure und ganz wenig Wasser auf dem Wasserbade bildet sich wahrscheinlich ein Ester der Stärke. — II. Beim Erwärmen von Rohrzucker mit Glyoxylsäure vom spec. Gew. 1,32 auf dem Wasserbade findet Invertirung von ca. 70 Proc. des Rohrzuckers statt. — III. Die Versuche über die gährungshemmende Eigenschaft der Glyoxylsäure zeigen, dafs die Säure schon in einer Concentration von 0,5 Proc. ein sehr energisch wirkendes Hefegift ist. — IV. Aus Glyoxylsäure und Traubenzucker erhält man einen Syrup von der Zusammensetzung $C_8H_{14}O_9 + H_2O$, welcher Fehling'sche Lösung reducirt und bei 85° wasserfrei wird. Aus Glyoxylsäure und Lävulose erhält man einen syrupösen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + 2C_2H_2O_3$. Mit Galactose entsteht ein Syrup von der Zusammensetzung des Traubenzuckerderivats. ***Min.***

P. Juillard. Ueber die natürliche Dioxystearinsäure [2]. — Die durch Verseifung des Ricinusöles erhaltenen Fettsäuren enthalten aufser Ricinusölsäure und Stearinsäure eine neue Säure, die *Dioxystearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_4$, welche mit der bei 66 bis 68° schmelzenden Säure [3] in den Oelen für Roth isomer ist. Zu ihrer

---

[1]) Arch. Pharm. **233**, 287—294. — [2]) Bull. soc. chim [3] **13**, 238—240. — [3]) Juillard, JB. f. 1894, S. 916 ff.

Gewinnung wird rohe Ricinusölsäure einige Zeit bei 12° erhalten, das so entstehende krystallinische Magma in Leinenbeuteln gesammelt, nach dem Abtropfen vorsichtig abgepreſst und zwei- bis dreimal aus Alkohol krystallisirt. Man erhält so Blättchen eines zwischen 65 und 130° schmelzenden Gemisches von Stearinsäure und Dioxystearinsäure; es wird zur Entfernung der ersteren mehrmals mit heiſsem Toluol gewaschen, dann aus siedendem Alkohol krystallisirt. Ausbeute 1 Proc. des Ricinusöls. Diese Dioxystearinsäure schmilzt bei 141 bis 143°, ist unlöslich in Aether, Ligroin, Benzol, wenig löslich in kaltem Toluol, mehr in heiſsem, löslich in kochendem Alkohol und Eisessig, wenig in kaltem. Gesättigte, einbasische Säure, die durch Jodwasserstoff und Phosphor zu Stearinsäure reducirt wird. Ihre Alkalisalze sind in Wasser wenig löslich, noch weniger in Alkalien. Das *Natriumsalz*, $C_{18}H_{35}O_4Na$, bildet feine, zu Warzen vereinigte Nadeln. Das *Kaliumsalz* krystallisirt ebenfalls. Das *Baryumsalz* ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Der *Methyl-* und der *Aethylester* werden durch Kochen der alkoholischen Lösungen der Säure mit einigen Tropfen Schwefelsäure dargestellt. Sie krystallisiren in Blättchen und schmelzen bei 106 bis 108° bezw. 104 bis 106°. Erhitzt man die Säure acht Stunden lang im trockenen Kohlensäurestrom, so verwandelt sie sich in ein dickes, schwach saures, in Aether lösliches, in Alkohol unlösliches Oel vom Molekulargew. 1221, entsprechend einer Condensation von 4 Mol. Säure unter Abgabe von 3 Mol. Wasser, analog der Ricinoricinussäure. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht es vollständig in Dioxystearinsäure zurück. Erhitzt man letztere sechs Stunden lang mit concentrirter Salzsäure auf 180° im Rohr, so verwandelt sie sich in ein in Alkohol, Aether, Chloroform und Toluol lösliches Oel vom Molekulargew. 507, welches nach seinem Säuretiter vielleicht das Lacton der zweibasischen Bidioxystearinsäure, $[C_{17}H_{33}(OH)COOH]_2O$, ist. Mit alkoholischem Kali verseift und mit Salzsäure angesäuert, liefert es einen Krystallbrei (Molekulargew. 491), aus dem bei 50 bis 55° schmelzende Krystalle (Bidioxystearinsäure?) erhalten werden können, deren Säuretiter bei 110° merklich sinkt (Lactonbildung?). *S.*

P. Freundler. Spaltung der Dioxystearinsäure [1]). — Die aus der Oelsäure durch Oxydation entstehende *Dioxystearinsäure* läſst sich durch Krystallisation ihres Strychninsalzes in zwei optisch entgegengesetzte Componenten spalten, ist also eine race-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 1052—1055.

mische Verbindung. Die Schwerlöslichkeit der Säure und ihrer Derivate erschwert die Trennung. Folgendes Verfahren führte zum Ziele. Dioxystearinsäure (10 g) wird in das Kaliumsalz verwandelt, dieses in Wasser unlösliche Salz in (150 ccm) kochendem absoluten Alkohol gelöst und mit einem Ueberschufs von krystallirtem schwefelsauren Strychnin versetzt. Dieses löst sich allmählich, während sich gleichzeitig Kaliumsulfat ausscheidet. Nach halbstündigem Erhitzen filtrirt man und läfst erkalten. Zuerst scheidet sich das Strychninsalz der linksdrehenden Säure in perlmutterglänzenden Blättchen von der Formel $C_{18}H_{36}O_4$, $C_{21}H_{22}N_2O_2 + 2^1/_2 H_2O$ und dem Schmelzp. 128 bis 130° aus, nach weiterer Concentration Strychninsulfat in langen Nadeln, endlich das Salz der rechtsdrehenden Säure als körnig-krystallinischer Absatz. Die Trennung ist fast vollkommen. Die freien Säuren werden aus der alkoholischen Lösung der Strychninsalze durch concentrirte Salzsäure gefällt und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Sie sind in allen Lösungsmitteln sehr wenig löslich. Löslicher sind ihre *Aethylester*, die in der gewöhnlichen Weise dargestellt werden. Der *Aethylester der l-Dioxystearinsäure* krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 98 bis 99° und zeigt in etwa 5 proc. Lösung in 90 proc. Alkohol die specifische Drehung $[\alpha]_D = - 2{,}1^0$. Der *Ester der d-Säure* ist jenem sehr ähnlich und besitzt (in gleicher Concentration) die specifische Drehung $[\alpha]_D = + 1{,}6^0$. Die Schwerlöslichkeit beider verhinderte die Anwendung concentrirterer Lösungen und dadurch eine bessere Uebereinstimmung. Dafs die Drehungen so klein sind, ist mit der Theorie von Guye in Einklang. *S.*

Capitaine und v. Hertling in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure. D. R.-P. Nr. 84230 [1]). — Um die beim Verschmelzen von Sägespänen und anderen cellulosehaltigen Stoffen mit Alkalihydraten heftig auftretende Reaction zu mäfsigen, werden Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe oder der aromatischen Reihe hinzugesetzt. *Smdt.*

D. Vitali. Ueber Oxalsäure während des Fäulnifsprocesses [2]). — Der Verfasser hat im Hinblick auf toxikologische Untersuchungen geprüft, ob *Oxalsäure* durch Fäulnifsprocesse zerstört wird. Es ergab sich, dafs Oxalsäure den Fäulnifsprocefs nicht verhindert, sondern verlangsamt und dafs sie selbst jedenfalls zum gröfsten Theil unverändert bleibt *S.*

---

[1]) Patentbl. 16, 866. — [2]) L'Orosi 18, 304—307; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 47.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. I. Alkylirung des Malon- und Acetessigsäureesters [1]). — Die zur experimentellen Prüfung der „dynamischen Hypothese" des Verfassers unternommene Untersuchung bezweckt festzustellen, inwieweit bei der Bereitung verschiedener alkylirter Malonsäure- und Acetessigsäureester die Hauptreaction $X.Cl(Br,J) + NaCH(COX)_2 = NaCl(Br,J) + XCH(COX)_2$ durch die „collidirenden Stellen" der Kohlenstoffketten behindert wird. J. Wislicenus [2]) hat zuerst die Geschwindigkeit dieser Reaction in Betracht gezogen, Conrad u. Brückner [3]) das Verschwinden der alkalischen Reaction als Endpunkt des Hauptprocesses angesehen. Beides kann jedoch nicht zu einem Rückschlufs auf die Leichtigkeit, mit der die verschiedenen Alkyle reagiren, dienen, weil neben der Hauptreaction noch fünf Nebenreactionen verlaufen [4]), nämlich a) Verseifung des Ausgangsesters; b) Verseifung des Endproductes; c) Ueberführung des Alkyls in Aether: $C_nH_{2n+1}J + NaCH(COOC_2H_5)_2 + HOC_2H_5 = NaJ + CH_2(COOC_2H_5)_2 + C_nH_{2n+1}O.C_2H_5$; d) Abspaltung von Halogenwasserstoff, z. B. $(CH_3)_2CCl(CH_3) + NaCH(COOC_2H_5)_2 = NaCl + (CH_3)_2C{=}CH_2 + CH_2(COOC_2H_5)_2$; e) Auswechselung von Alkylen am Carboxyl. Durch Untersuchung (besonders Fractionirung) des Productes läfst sich nun mit genügender Genauigkeit feststellen, wie viel des normalen Verkettungsproductes in jedem einzelnen Falle entstanden ist, und daraus ein Schlufs im oben dargelegten Sinne ziehen. Die Reactionen wurden meist in 10proc. alkoholischer Lösung ausgeführt und zwar in vielen Fällen sowohl mit den Alkylbromiden, als mit den -jodiden, wobei sich im Allgemeinen zeigte, dafs die Jodide eine höhere Ausbeute ergaben. Es wurde eingeführt das Radical Methyl in Malonsäuredimethylester (in methylalkoholischer Lösung), ferner Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, tertiäres Butyl, Isoamyl, tertiäres Amyl und Allyl sowohl in Malonsäurediäthylester, als in Acetessigsäureäthylester, endlich Normalbutyl in Malonsäurediäthylester. In Betreff der Einzelheiten mufs auf die Abhandlung verwiesen werden. Für die Besprechung der theoretischen Ergebnisse ist es nothwendig, eine Bezifferung der Kettenglieder einzuführen, da nur hierdurch die Verkettungsschwierigkeiten ersichtlich sind. So werden z. B. der Isopropylmalonsäurediäthylester und der Isopropylacetessigäthylester durch die Formeln

---

[1]) Ber. 28, 2616—2631. — [2]) JB. f. 1882, S. 370. — [3]) JB. f. 1891, S. 64. — [4]) Vgl. Bischoff und Walden, JB. f. 1894, S. 820.

$$\begin{array}{c} \overset{1}{C}.\overset{2}{C}.\overset{1}{C} \\ | \\ \underset{7}{C}.\underset{6}{C}.\underset{5}{O}.\underset{4}{CO}.\underset{3}{C}.\underset{4}{CO}.\underset{5}{O}.\underset{6}{C}.\underset{7}{C} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} \overset{1}{C}.\overset{2}{C}.\overset{1}{C} \\ | \\ \underset{5}{C}.\underset{4}{C}.\underset{3}{C}.\underset{4}{CO}.\underset{5}{O}.\underset{6}{C}.\underset{7}{C} \end{array}$$

dargestellt. Nach der „dynamischen Hypothese“ sind nun als „collidirende Stellen“ bei Kohlenstoffketten diejenigen zu bezeichnen, welche bei Modellen, die mit Zugrundelegung des Tetraëderwinkels (109° 28′) construirt sind, die gröfste räumliche Nähe aufweisen, sobald man versucht, sämmtliche Kohlenstoffatome der Kette so zu drehen, dafs sie in eine Ebene zu liegen kommen, ohne dafs die Verbindungsdrähte eine Zickzacklinie darstellen. Macht man die (willkürliche) Annahme, dafs die Abstände aller Kohlenstoffkettenglieder von ihren Structurnachbarn gleich sind[1]), so ergiebt sich für die Positionen 1 — 5 und 1 — 6 die gröfste räumliche Nähe und hieraus entstehen Collisionen der an diese Atome gebundenen anderweitigen Molekularbestandtheile. Die beiden obigen Systeme zeigen den Unterschied, dafs im ersten die Position 1 — 5 zweimal von C- und O-Atomen besetzt ist, im zweiten dagegen einerseits C und O, andererseits C und C sich an den „kritischen Stellen“ befinden. Die letztere Configuration ist die weniger begünstigte, da gleichartige Atome sich in räumlicher Nähe in Bezug auf ihre Schwingungsebene mehr stören müssen. Daher wird das zweite System nur unter besonders günstigen Bedingungen zu Stande kommen. Thatsächlich bilden sich bei Anwendung von Isopropyljodid beide Ester reichlich, mit Isopropylbromid aber nur der erste (die Erklärung für die Differenz in der Wirkung der verschiedenen Halogene wird in ähnlicher Weise gegeben). Auch in den Ergebnissen der übrigen Versuche findet der Verfasser seine Annahme bestätigt und kommt daher zu folgendem Schlufs: bei Verkettungen von Kohlenstoffketten wird der Verlauf der Reaction mit bestimmt durch die Besetzung der kritischen Stellen 1 — 5 und 1 — 6 durch Kohlenstoffatome; je mehr dieser Atome sich an diesen Stellen befinden, desto gröfseren Schwierigkeiten begegnet die Verkettung. Er bezeichnet diesen, die *Art* der Umsetzung beeinflussenden *Factor* als den *räumlichen*. *S.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. II. Conjugirte Malonsäureester[2]). — Zur weiteren Prüfung seiner im vorangehenden Artikel dargelegten Theorie hat der Verfasser die Ein-

---

[1]) Bei anderen Abständen werden solche „kritischen Stellen“ bei anderen Positionen auftreten, z. B. bei 1 bis 4. — [2]) Ber. **28**, 2824—2835.

wirkung von *Dihalogenmethanen* auf Natriummalonsäureester untersucht. 1. Bei der Einwirkung des *Aethylenbromids* läfst die Theorie Verkettungsschwierigkeiten voraussehen. Die Versuche zeigten, dafs bei der Reaction zwischen Aethylenbromid und der Natriumverbindung des Methyl-[1]), Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Allylmalonsäurediäthylesters in keinem Falle die normale Verkettung in nennenswerthem Grade eintritt. 2. Die Einwirkung von *Trimethylenbromid* auf Malon- und Methylmalonsäureester verläuft, der Theorie conform, unter Bildung normaler Verkettungsproducte — im ersten Fall *Tetramethylendicarbonsäureester*,

$$CH_2 < {CH_2 \atop CH_2} > C(COOC_2H_5)_2,$$

und *Dicarboxypimelinsäureester*, $CH_2[CH_2-CH(COOC_2H_5)_2]_2$, im letzteren *Heptan-2,6-tetracarbonsäureester*, $CH_2[CH_2-C(CH_3)(COOC_2H_5)_2]_2$. — 3. Die Reaction zwischen *Allyltribromid* und Malon- resp. Methylmalonsäureester verläuft, wie erwartet, abnorm. 4. Die Reaction von Tetrachlormethan auf Mononatriummalonester verläuft unter Bildung abnormer Producte (u. a. Acetylentetracarbonsäureester); für den Dinatriummalonester ist dasselbe von Zelinsky und Doroschewski[2]) nachgewiesen. Die Angabe von Chabrié[3]) über die Bildung eines achtbasischen Esters $C[CH(COOC_2H_5)_2]_4$ bei derselben Reaction ist daher zweifelhaft. Die Reaction von 5. *Tetrachloräthan* und 6. *Tetrajodäthan* auf Natriummalonsäureester verläuft ebenfalls abnorm. Aufser Acetylen wurde im letzeren Falle *Dicarbintetracarbonsäureester*, $(COOC_2H_5)_2C=C(COOC_2H_5)_2$, und *Acetylentetracarbonsäureester*, $(COOC_2H_5)_2CH-CH(COOC_2H_5)_2$, erhalten gemäfs der Gleichung $4\,CHNa(COOC_2H_5)_2 + C_2J_4 = 4\,NaJ + C_2H_2 + (CH.CH)(COOC_2H_5)_4 + (C=C)(COOC_2H_5)_4$ [4]). Auch in Xylollösung wurde mit Monanatriummalonester Acetylen und Acetylentetracarbonsäureester erhalten. 7. *Hexachloräthan* und *Hexachlorbenzol* wirken sehr träge auf Mono- und Dinatrium-

---

[1]) Für den Methylmalonsäureester hat schon Masburg (dieser JB., s. weiter unten) nachgewiesen, dafs Aethylenbromid darauf wesentlich unter Bildung der Verbindung $CH_2Br-CH_2-C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$ einwirkt, d. h. dafs die Reaction auf halbem Wege stehen bleibt. Kitzing (JB. f. 1894, S. 961) hat allerdings aus denselben Ingredienzien durch 50- bis 60 stündiges Erhitzen in Toluol das normale Verkettungsproduct und zwar 70 Proc. der theoretischen Menge erhalten. — [2]) JB. f. 1894, S. 1037. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 7, 19. — [4]) Diese Gleichung enthält jedoch statt Tetrajodäthan Tetrajodäthylen.

malonsäureester ein; die normalen Verkettungsproducte wurden auch hier nicht erhalten, wie die Theorie voraussehen liefs. *S.*

S. Ruhemann und K. J. P. Orton. Studien in der Malonsäurereihe [1]. — Dibrommalonamid [2] wird durch wässeriges Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur allmählich vollständig in *Diamidomalonamid* [3] übergeführt. Hydrazinhydrat wirkt auf Dibrommalonamid in alkoholischer Lösung (ohne Alkohol ist die Reaction zu heftig) unter Bildung des *Hydrazons des Mesoxalamids*, $(CONH_2)_2C{=}N{-}NH_2$, das sich beim Abkühlen der kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmten Lösung in langen, farblosen Nadeln ausscheidet. Es ist in kaltem Wasser etwas, in siedendem leicht löslich und schmilzt unter Gasentwickelung bei 175°. Der *Phenylhydrazon des Mesoxalamids*, $(CONH_2)_2C{=}N{-}NHC_6H_5$, entsteht beim Erwärmen von Dibrommalonamid in Alkohol mit der erforderlichen Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade und scheidet sich beim Erkalten in langen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 232 bis 233° aus, die sich wenig in kaltem, etwas leichter in kochendem Alkohol lösen. Versetzt man seine Lösung in warmem Eisessig allmählich mit überschüssigem Brom, so wird das *Bromderivat*, $(CONH_2)_2C{=}N{-}NHC_6H_4Br$, abgeschieden, das aus siedendem Eisessig in canariengelben Nadeln vom Schmelzp. 240° krystallisirt. Das *Nitroderivat*, $(CONH_2)_2C{=}N{-}NH{-}C_6H_4NO_2$, wird ausgeschieden, wenn man eine mit rauchender Salpetersäure vorsichtig versetzte Lösung des Phenylhydrazons in kaltem Eisessig auf Eis giefst. Es krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln, die sich bei 235° zersetzen. In Kali löst es sich mit tief rother Farbe; Salzsäure fällt aus der Lösung eine Substanz, die aus Eisessig in Nadeln krystallisirt und sich bei 245° zersetzt (Mesoxalsäurephenylhydrazon ?). Trägt man Malonamid sehr langsam und unter Kühlung mit Eis in 8 Thle. rauchende Salpetersäure ein, so wird *Nitromalonamid*, $CH(NO_2)(CONH_2)_2$, gebildet, das sich beim Eingiefsen in Eis abscheidet und nach dem Auswaschen aus kochendem Wasser in sechsseitigen Prismen krystallisirt. Es zersetzt sich bei 172°. Das Nitromalonamid hat saure Eigenschaften. Durch Lösen in Kalilauge und Zusatz von absolutem Alkohol wird das *Kaliumsalz*, $C_3H_4N_3O_4K$, (bei 100° getrocknet) in farblosen Nadeln gefällt, die sich in Wasser mit gelber Farbe lösen. Silbernitrat fällt aus dieser Lösung das *Silbersalz*, $C_3H_4N_3O_4Ag$, in farblosen, in kochendem Wasser löslichen Prismen, Bleiacetat

---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 1002—1013. — [2]) Freund, JB. f. 1884, S. 1112. — [3]) Conrad und Brückner, JB. f. 1891, S. 1631.

das *Bleisalz*, $(C_3H_4N_3O_4)_2Pb$, in gelben, rhombischen Krystallen. Aus der Lösung des Nitromalonamids in *Ammoniak* scheidet Alkohol farblose Nadeln aus. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° wurde kein Methylderivat gebildet, sondern Nitromalonamid regenerirt. Durch überschüssiges Kali oder Baryt wird Nitromalonamid unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure zersetzt, beim Erhitzen von Nitromalonamid mit Anilin am Rückflufskühler wird unter Ammoniakentwickelung Diphenylcarbamid gebildet. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf in Wasser suspendirtes Nitromalonamid wird dieses unter Entwickelung von Ammoniak zu *Amidomalonsäure*, $C_3H_5NO_4 + H_2O$, reducirt. Der Schmelzpunkt (109°) und die Analyse des Blei-, Silber- und sauren Ammoniumsalzes bestätigen die Identität mit Baeyer's Säure. — *Guanidin* verbindet sich mit *Dicarboxyglutaconsäureester* einfach zu einem Salze von der Formel

$$CH{<}^{C(COOC_2H_5)_2}_{CH(COOC_2H_5)_2},\ NH{=}C(NH_2)_2.$$

Nach den früheren [1]) Erfahrungen über die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf den Ester war ein anderes Resultat erwartet worden. *Hydrazin* verbindet sich mit *Aethoxymethylenmalonsäureester* zu einem dicken, gelben Oele, das nach dem Erstarren durch verdünnte Salzsäure entfärbt wird und dann aus verdünntem Alkohol in farblosen, rhombischen Prismen vom Schmelzp. 82° und der Formel $C_{16}H_{24}N_2O_8$ krystallisirt. Die Verbindung kann als *Hydrazodimethylendicarbonsäureester*, $(COOC_2H_5)_2CH{-}NH{-}NH{-}CH(COOC_2H_5)_2$, aufgefafst werden. Die Reaction verläuft demnach anders als mit Phenylhydrazin, welches ein Pyrazolonderivat liefert [2]). Die neue Verbindung wird durch Kochen mit Salzsäure in Hydrazin, Malonsäure und Alkohol gespalten [3]). Mit Natriumäthylat in Alkohol vermischt, giebt sie gelbe Nadeln eines *Natriumsalzes*, $C_{16}H_{22}N_2O_8Na_2$, in welchem das Natrium an den Stickstoff gebunden angenommen wird. Mit Hydrazin verbindet sie sich unter Wärmeentwickelung zu einem gelben Salze, das beim Erwärmen auf dem Wasserbade farblos wird; Salzsäure fällt aus der Lösung dieses Productes farblose, bei 180° schmelzende Nadeln von *Pyrazoloncarbonsäureester*, $C_6H_8N_2O_3$, der schon von Ruhemann [4]) aus Hydrazin und Dicarboxyglutaconsäureester oder Amidoäthylendicarbonsäureester

---

[1]) Ruhemann u. Morrell, JB. f. 1891, S. 1702; f. 1892, S. 1838. — [2]) Claisen u. Haase, Ber. 28, 35. — [3]) Die gegebene Gleichung enthält als weiteres Product noch Ameisensäure. — [4]) Ber. 27, 1659 (JB. f. 1894, S. 1971); Ruhemann u. Morrell, Ber. 27, 2747 (JB. f. 1894, S. 1317).

erhalten ist. Die Bildung des Pyrazolonderivates wird so erklärt, dafs die Hydrazoverbindung mit Hydrazin zunächst Hydrazomethylenmalonsäureester erzeugt, der dann in Pyrazoloncarbonsäureester und Alkohol zerfällt:

$$\begin{array}{ll} CH-NH-NH-CH & \\ \| \qquad\qquad\quad \| & \\ C(COOC_2H_5)_2 \;\; C(COOC_2H_5)_2 & \end{array} + NH_2-NH_2 = 2 \begin{array}{l} CH-NH-NH_2 \\ \| \\ C(COOC_2H_5)_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH-NH-NH_2 \\ \| \\ C(COOC_2H_5)_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH=N-NH \\ | \qquad\quad\;\; | \\ CH(COOC_2H_5)-CO \end{array} + HOC_2H_5.$$

Diese Erklärung wird dadurch bestätigt, dafs Ammoniak die obige Hydrazoverbindung in ein Gemenge von *Amidoäthylendicarbonsäureester* [1]) und Pyrazoloncarbonsäureester verwandelt:

$$\begin{array}{l} CH-NH-NH-CH \\ \| \qquad\qquad\quad \| \\ C(COOC_2H_5)_2 \; C(COOC_2H_5)_2 \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CH-NH_2 \\ \| \\ C(COOC_2H_5)_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH-NH-NH_2 \\ \| \\ C(COOC_2H_5)_2 \end{array} \text{u. s. w.}$$

Der Einwand Rothenburg's [2]) bezüglich der Angabe Ruhemann's wird hierdurch hinfällig. *S.*

G. Errera. Einwirkung des Hydroxylamins auf Bernsteinsäureanhydrid [3]). — Fügt man zu 1 Mol. fein gepulvertem Bernsteinsäureanhydrid eine alkoholische Lösung von 2 Mol. Hydroxylamin (aus dem Chlorhydrat durch die berechnete Menge Natriumäthylat bereitet), so tritt eine mit Wärmeentwickelung verbundene Reaction ein, und während das Anhydrid sich allmählich löst, scheidet sich das Hydroxylaminsalz der *Succinhydroxamsäure* als zähe Masse aus, die nach längerer Zeit krystallinisch wird. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, reducirt Fehling'sche Lösung und giebt mit Eisenchlorid eine intensive Violettfärbung. Beim Erwärmen zersetzt sie sich unter Bildung von Bernsteinsäureanhydrid. Mit neutralem und basischem Bleiacetat giebt die wässerige Lösung Niederschläge, die sich im Ueberschufs des Reagens lösen, die concentrirte Lösung auch mit Kupferacetat. Mit alkoholischem Ammoniak und Chlorbaryum entsteht ein amorpher Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch und in Wasser schwer löslich wird. Seine Zusammensetzung ist von dem Mengenverhältnifs des Chlorbaryums abhängig und zur Darstellung geht man besser vom Natriumsalz aus. Zu der des *sauren Baryumsalzes der Succinhydroxamsäure*, $C_8H_{12}N_2O_8Ba = [C(NOH)(OH)-CH_2-CH_2-COO]_2Ba$, versetzt man Bernstein-

[1]) Ruhemann u. Morrell, Chem. Soc. J. 49, 745. — [2]) J. pr. Chem. [2] 50, 230 (JB. f. 1894, S. 1970); vgl. Ruhemann u. Morrell, Ber. 28, 988. — [3]) Gazz. chim. ital. 25, II, 25—37.

säureanhydrid mit einer Lösung von etwa über 1 Mol. Hydroxylamin und 1 Mol. Natriumäthylat, verjagt den gröfsten Theil des Alkohols auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in wenig Wasser, macht stark ammoniakalisch und setzt eine concentrirte Lösung von $^1/_2$ Mol. Chlorbaryum zu. Der krystallinische Niederschlag setzt sich beim Erwärmen schnell ab, wird sorgfältig mit Wasser und Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Salz ist in kaltem Wasser wenig, mehr in warmem löslich und krystallisirt daraus in mikroskopischen Prismen. Mit Eisenchlorid giebt es die violette Farbenreaction. Das *neutrale Baryumsalz*,

$$C_4H_5NO_4Ba + 4H_2O = \begin{matrix} CH_2-CNO_2H \\ | \\ CH_2-COO \end{matrix} \!\!>\! Ba + 2H_2O,$$

wird als ein ähnlicher Niederschlag erhalten, wenn man überschüssiges Chlorbaryum anwendet oder das saure Salz mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung erwärmt. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in Plättchen und wird bei 115° wasserfrei. Die freie *Succinhydroxamsäure*, $C(NOH)OH-CH_2-CH_2-COOH$, wird durch Zersetzung der Baryumsalze mit der knapp zureichenden Menge Schwefelsäure und Concentriren des Filtrats (wobei sich oft etwas Bernsteinsäure abscheidet) als zähe, zerfliefsliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse von saurer Reaction erhalten, die sich mit Eisenchlorid intensiv roth färbt. Sie löst sich beim Erwärmen mit Acetylchlorid unter lebhafter Salzsäureentwickelung, während sich *Acetylsuccinylhydroxylamin* krystallinisch ausscheidet:

$$\begin{matrix} CH_2-C(NOH)OH \\ CH_2-COOH \end{matrix} + 2\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!>\! O = \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\! NO \,.\, C_2H_3O + 3\,C_2H_4O_2.$$

Man verdampft nach halbstündigem Kochen auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in Benzin (wobei etwas Salmiak zurückbleibt) und bringt zur Krystallisation. Die Verbindung bildet grofse, farblose, glänzende Krystalle, die bei 129 bis 130° schmelzen, von dimetrischem Aussehen, jedoch nach dem optischen Verhalten trimetrisch. Nach den Messungen von La Valle ist $a : b : c = 0{,}998256 : 1 : 0{,}459446$. Formen (110), (101), (011), (021). Winkel $(110):(\bar{1}10) = 89^0\,54'$, $(110):(101) = 72^0\,47'$. Die Krystalle zeigen an einem Ende vorwiegend (011), am anderen vorwiegend (101). Aus Wasser oder Alkohol krystallisirt die Verbindung in Nadeln; in der Kälte ist sie in beiden wenig löslich, in der Wärme wird sie dadurch schnell zersetzt unter Rückbildung der Säure und Wiedererscheinen der violetten Eisenreaction (die

Acetylverbindung bleibt mit Eisenchlorid farblos). Beim Stehen über Schwefelsäure wird syrupförmige Succinhydroxamsäure allmählich krystallinisch, indem sie sich wahrscheinlich in *Succinylhydroxylamin*,

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>NOH,$$

verwandelt. Die frische, wässerige Lösung desselben zeigt nur schwache Färbung mit Eisenchlorid, die aber allmählich an Intensivität zunimmt; schnell erfolgt die Rückbildung der Succinhydroxamsäure auf Zusatz von Alkali. — Fügt man alkoholischen Ammoniak zu einer alkoholischen Lösung von Succinylhydroxylamin oder Acetylsuccinylhydroxylamin, so scheiden sich Krystalle aus, deren Analyse einer Verbindung gleicher Moleküle *Succinylhydroxylamin und Ammoniumsuccinylhydroxylamin*,

$$C_8H_{13}N_3O_6\left(= \begin{matrix} CH_2-CO-NHO- & -CO-CH_2 \\ | & | \\ CH_2-CO-NO(NH_4)-CO-CH_2 \end{matrix} ?\right)$$

entspricht. Sie bildet sich auch durch Verdampfen einer mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösung von Succinhydroxamsäure zur Syrupsconsistenz und Stehen des Rückstandes im Exsiccator. Sie krystallisirt aus warmem Alkohol in Nadeln oder gröfseren, nach La Valle monoklinen, Krystallen mit den Flächen (110) und (001), Winkel (110) : ($\bar{1}$10) = 73° 38′, (110) (101) = 68° 36′. Sie schmelzen gegen 175° unter Zersetzung, geben aber schon gegen 140° Flüssigkeitströpfchen im Schmelzrohr. In Wasser ist die Substanz sehr leicht löslich; die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine röthlichbraune Färbung, die beim Ansäuern schwach violett wird; intensiv violett dagegen, wenn man vor dem Ansäuern mit wenig Alkali kocht, wobei Ammoniak entweicht. Auch bei längerem Kochen verliert eine warmgesättigte alkoholische Lösung der Substanz Ammoniak und scheidet beim Erkalten nichts aus; beim Verdampfen hinterläfst die Lösung, welche die Violettreaction intensiv zeigt, einen gummiartigen Rückstand. Dieselbe Zersetzung erleidet auch das trockene Ammoniumsalz bei 100°, sowie die alkoholische Lösung bei längerem Stehen. Das beschriebene saure Ammoniumsalz entspricht den Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalzen der Benzhydroxamsäure [1]), Zimmthydroxamsäure [2]) u. s. w. Auf Zusatz von *überschüssigem* Ammoniak zu einer alkoholischen Lösung von Acetylsuccinylhydroxylamin scheidet sich statt der Krystalle des sauren Salzes ein

---

[1]) Lossen, JB. f. 1894, S. 1440 ff. — [2]) Rostoki, JB. f. 1875, S. 689.

weiſses Pulver ab, das wahrscheinlich das *neutrale* Ammoniumsalz ist, aber wegen seiner Neigung, Ammoniak zu verlieren, nicht trocken erhalten werden konnte. — Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Succinylchlorid und darauf folgende Behandlung mit Ammoniak und Chlorbaryum werden die oben beschriebenen Baryumsalze der Succinhydroxamsäure, aber niemals gefärbte Verbindungen, wie mit Phtalylchlorid, erhalten. Die Hydroxylaminderivate, die aus den Anhydriden der Phtalsäure, Camphersäure und Bernsteinsäure entstehen [1]), verhalten sich insofern gleich, als die Hydroxamsäuren im festen Zustande nicht existiren (Phtalyl- und Camphorylhydroxamsäure) oder nur vorübergend (Succinylhydroxamsäure), indem sie unter Wasserverlust in das Oximid übergehen; in Lösung existiren sie entweder permanent oder nur beschränkte Zeit (Phtalylhydroxamsäure). Dagegen besteht insofern ein wesentlicher Unterschied, als die Salze des Phtalylhydroxylamins sämmtlich lebhaft gefärbt, die des Camphoryl- und Succinylhydroxylamins dagegen ungefärbt sind. Der Verfasser glaubt die Ursache dieser Verschiedenheit in der unsymmetrischen Structur des Phtalsäurederivates,

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(NOH) \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} O,$$

suchen zu müssen, während die anderen beiden Verbindungen

$$C_8H_{14} < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NOH \quad \text{und} \quad C_2H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NOH$$

symmetrisch seien. Auf weitere Betrachtungen kann hier nur verwiesen werden. *S.*

G. Errera. Einwirkung des Hydroxylamins auf Bernsteinsäureester [2]). — Hantzsch und Urbahn [3]) haben bei der vorstehend genannten Reaction eine Verbindung $C_{12}H_{16}N_2O_8$ erhalten, die sie für ein Tetraacetylderivat der an sich nicht darstellbaren *Succindihydroxamsäure* halten. Der Verfasser findet, daſs die nach der zweiten von Hantzsch angegebenen Methode dargestellte Verbindung mit dem von ihm dargestellten [4]) *Acetylsuccinylhydroxylamin*, $C_6H_7NO_4$, identisch ist. Er beweist dies theils durch die Bestimmung des Molekulargewichts, theils durch Ueberführung in das Baryumsalz $C_4H_5NO_3Ba + 4H_2O$. *S.*

A. Ladenburg. Ueber die Spaltung der Pyroweinsäure in ihre optisch activen Componenten [5]). — Durch Umkrystallisiren des

[1]) Errera, Gazz. chim. ital. 25, II, 21; Cohn, JB. f. 1880, S. 506. — [2]) Gazz. chim. ital. 25, II, 263—266. — [3]) Ber. 28, 753. — [4]) Vgl. den vorigen Artikel. — [5]) Ber. 28, 1170—1171.

sauren Strychninsalzes der *Pyroweinsäure* (Methylbutandisäure) läfst sich ein bei 186° schmelzendes Salz isoliren, das eine bei 115° schmelzende Säure giebt. Diese dreht rechts. $\alpha_D = a + bp$, worin a = 7,99° für Lösungen von 18 bis 24 Proc. und p = dem Gehalt der Lösung an Wasser ist [1]). Aus den Mutterlaugen des Strychninsalzes wurde linksstehende Säure von wesentlich geringerem Drehungsvermögen isolirt. *S.*

K. Auwers. Studien in der Bernsteinsäure- und Glutarsäuregruppe [2]). I. K. Auwers. Ueber Trennung und Identificirung alkylirter Bernsteinsäuren und Glutarsäuren [3]). — Bei der Synthese *substituirter Bernsteinsäuren* und *Glutarsäuren* werden sehr oft Gemische structurisomerer und stereoisomerer Verbindungen erhalten, zu deren Trennung die bisher benutzten Methoden (fractionirte Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln, fractionirte Destillation) nicht ausreichen. Der Verfasser hat sich deshalb bemüht, die Trennungsmethoden zu verbessern. 1. *Trennung mit Hülfe der Anhydride.* Die substituirten Bernsteinsäuren werden, wie bekannt, viel leichter anhydrisirt als die Glutarsäuren. Man erhitzt daher das Säuregemisch im Oelbade etwas über die Temperatur, bei der die Bernsteinsäuren Wasser verlieren, und saugt einen langsamen Strom trockener Luft hindurch, bis kein Wasser mehr übergeht. Der Rückstand wird unter möglichst niedrigem Drucke fractionirt, wobei die Bernsteinsäuren als Anhydride, die Glutarsäuren als Säuren übergehen. Das Gemisch von Säuren und Anhydriden kann oft durch kaltes Benzol getrennt werden, in welchem die Anhydride viel leichter löslich sind, oder, wenn die betreffenden Glutarsäuren sowohl in Benzol als in Wasser leicht löslich sind (wie die meisten Monalkylglutarsäuren), durch kurzes Erwärmen mit Wasser unter lebhaftem Umrühren, wobei die Anhydride gröfstentheils ungelöst bleiben. Die ungleiche Leichtigkeit der Anhydridbildung kann ferner auch dazu dienen, die einzelnen Glieder derselben Gruppe zu trennen. Hierzu dient Acetylchlorid; eine grofse Zahl substituirter Bernsteinsäuren wird durch Acetylchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur anhydrisirt, andere erst im Rohre bei 100° oder noch höherer Temperatur. 2. *Trennung durch Destillation mit Wasserdampf.* Mit der leichteren Anhydrisirung hängt auch die gröfsere Flüchtigkeit der alkylirten Bernsteinsäuren im Wasserdampfstrome zusammen, die in stark schwefelsaurer Lösung besonders hervortritt, so dafs diese

---

[1]) Der Werth von b ist nicht angegeben. — [2]) Ann. Chem. **285**, 212—339. — [3]) Daselbst, S. 212—229.

Trennungsmethode, wo sie anwendbar ist, vor allen anderen den Vorzug verdient. Die methylirten Bernsteinsäuren lassen sich in folgende Reihe bringen: *Tetramethylbernsteinsäure* geht aus rein wässeriger Lösung leicht mit Wasserdämpfen über. *Trimethylbernsteinsäure* geht aus rein wässeriger Lösung langsam über, rasch aus 50- bis 60 proc. Schwefelsäure; *as-Dimethylbernsteinsäure* geht selbst aus 50 proc. Schwefelsäure nur spurenweise über, leicht aus 75 procentiger; *h-sym-Dimethylbernsteinsäure* geht auch aus 70- bis 80 proc. Schwefelsäure nur spurenweise über. 3. *Allgemeiner Gang der Trennung von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren.* Das in der Regel vorliegende Gemisch von Tricarbonsäureestern oder Cyandicarbonsäureestern wird mit Schwefelsäure (gleiche Volume Ester, Schwefelsäure und Wasser) verseift, dann Dampf durchgeleitet (event. nach Zusatz weiterer Schwefelsäure), solange das Destillat sauer reagirt. Der Inhalt des Siedekolbens mufs dabei durch Erwärmen auf gleicher Concentration erhalten werden. Die im Destillat enthaltenen Säuren werden nach Mafsgabe der vorigen Abschnitte getrennt, der Rückstand wird entweder im Oelbade auf 180 bis 200° erhitzt und überhitzter Wasserdampf durchgeleitet, wodurch noch weitere Bestandtheile verflüchtigt werden, oder man behandelt das gesammte Säuregemisch mit Acetylchlorid und trennt die dadurch erhaltenen Anhydride von den unveränderten Säuren. 4. *Charakterisirung und Identificirung von Bernstein- und Glutarsäuren.* Auf den zweifelhaften Werth der Schmelzpunktsbestimmung ist schon früher[1]) hingewiesen. Andererseits haben alle hierher gehörigen Säuren, auch wenn sie leicht in Anhydrid übergehen, doch im reinen Zustande einen scharfen, innerhalb zweier Grade liegenden Schmelzpunkt, falls sie stets auf dieselbe Art erhitzt werden. Die Art des Schmelzens ist ein empfindlicheres Kriterium der Reinheit als die Constanz des Leitungsvermögens bei wachsender Verdünnung, welche nach den Erfahrungen von Zelinsky[2]) und Wakemann[3]) auf die Einheitlichkeit der Substanz nicht mit Sicherheit schliefsen läfst. Ist dagegen die Reinheit festgestellt, so behält K seinen Werth für die Bestimmung der Zugehörigkeit einer Säure zur Gruppe der Glutarsäure oder Bernsteinsäure, da bei den ersteren (excl. Trimethylglutarsäure) K sehr nahe $= 0{,}0055$, bei letzteren aber erheblich gröfser als bei ihrer Stammsubstanz ($K = 0{,}00665$) ist. Stehen nur kleinere Mengen zur Verfügung, so stelle man die Temperatur fest, bei

---

[1]) JB. f. 1890, S. 1622 ff. — [2]) JB. f. 1891, S. 1743 ff. — [3]) JB. f. 1894, S. 217.

welcher die Säure Wasser abspaltet, indem man eine Probe im Capillarrohre bis etwa 210° erhitzt; erfolgt Wasserabspaltung, so liegt sehr wahrscheinlich ein Bernsteinsäurederivat vor. Auch die Flüchtigkeit einer Säure mit Wasserdampf entscheidet in letzterem Sinne. Ferner kommen Krystallform und Löslichkeit in Betracht. Endlich die Derivate, unter denen sich bei geringem Material vor Allem die durch Einwirkung von Basen auf die Anhydride entstehenden Aminsäuren:

$$Ac<^{COOH}_{CONHR}$$

zur Identificirung eignen. Man löst hierzu etwa 0,1 g des Anhydrids (freie Säuren werden durch Aufkochen oder kurzes Digeriren mit Acetylchlorid und Verdampfen in das Anhydrid verwandelt) in Benzol und vermischt je ein Drittel der Lösung mit einer Lösung etwa äquimolekularer Mengen Anilin, p-Toluidin und β-Naphtylamin in Benzol. Die Producte scheiden sich direct oder nach kurzem Erwärmen als weifser Niederschlag ab; bei Ausbleiben desselben dampft man zur Trockne, verreibt den Rückstand mit Wasser und etwas Salzsäure, filtrirt die abgeschiedene Amidosäure und wäscht sie mit Wasser. Zur Reinigung wird diese nöthigenfalls aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt oder in Soda gelöst und nochmals mit Salzsäure gefällt. Bei kurzem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt werden die so erhaltenen Derivate von Bernsteinsäuren in Anile, Tolile u. s. w. übergeführt:

$$\left(Ac<^{COOH}_{CONHR} = H_2O + Ac<^{CO}_{CO}>NR\right),$$

während die der Glutarsäuren diese Verwandlung erst bei andauerndem Erhitzen oder kurzem Kochen (auch im Vacuum) erleiden. Gemische von beiderlei Derivaten können durch kurze Behandlung mit Alkali (oder Soda, Ammoniak) getrennt werden, da hierbei nur die Anilsäuren, nicht die Anile in Lösung gehen. Die Anilsäuren (nicht die Anile) der α-Monoalkylglutarsäuren sind jedoch schwer auf constanten Schmelzpunkt zu bringen, wahrscheinlich wegen gleichzeitiger Bildung je zweier isomerer Säuren, z. B.:

$$CH_2<^{CHR-CONHC_6H_5}_{CH_2-COOH} \text{ und } CH_2<^{CHR-COOH}_{CH_2-CONHC_6H_5}.$$ *S.*

II. K. Auwers, A. Oswald u. J. F. Thorpe. Ueber Anilsäure und Anile alkylirter Bernsteinsäuren und Glutarsäuren [1]). — Nach der im vorigen Artikel beschriebenen Methode haben die

[1]) Ann. Chem. 285, 229—239.

Verfasser folgende Verbindungen dargestellt: 1. *Derivate der h-Dimethylbernsteinsäure.* Das mittelst Acetylchlorid aus der schwer löslichen symmetrischen Säure dargestellte *Anhydrid* schmolz bei 39 bis 40°. *Anilsäure*, $COOH-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CONHC_6H_5$. Büschelförmig verwachsene Nadeln aus heifsem Wasser, vom Schmelzp. 169°. Wird durch kurzes Erhitzen auf 170 bis 180° (nicht durch Kochen mit Wasser oder Salzsäure) in das *Anil*, $[CO-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CO]NC_6H_5$, verwandelt. Schmelzp. 126 bis 127°. Wird durch alkoholisches Kali sehr langsam, durch Kochen mit verdünnter Salzsäure schnell verseift. *p-Tolilsäure*, $C_{13}H_{17}NO_3$, Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 198°. *p-Tolil*, $C_{13}H_{15}NO_2$, Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 120°. *β-Naphtilsäure*, $C_{16}H_{17}NO_3$, Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 209°. Das Na-Salz wird durch einen geringen Ueberschufs von Soda gefällt und ist in concentrirtem Alkali kaum löslich. *β-Naphtil*, $C_{16}H_{15}NO_2$, Nadeln aus Alkohol, die, schnell erhitzt bei 200°, langsam unscharf von 195° an schmelzen. 2. *Derivate der n-Dimethylbernsteinsäure:* Das Anhydrid schmolz bei 87°. *Anilsäure*, $C_{12}H_{15}NO_3$, Nadeln aus heifsem Wasser. Schmelzp. 135 bis 136°. Verwandelt sich schon beim Kochen mit Wasser (schneller durch Alkalien) allmählich in das bei 146° schmelzende *Anil*. *p-Tolilsäure.* Ursprünglich ölig. Aus verdünntem Alkohol Blättchen vom Schmelzp. 164 bis 165°. *p-Tolil*, $C_{13}H_{15}NO_2$, aus Alkohol Nadeln, Schmelzp. 153°. *β-Naphtilsäure.* Blättchen aus Alkohol, Schmelzp. 140°. *β-Naphtil*, $C_{16}H_{15}NO_2$. Nadeln aus Alkohol, Prismen aus Eisessig. Schmelzp. 220°. 3. *Derivate der Trimethylbernsteinsäure. Anilsäure*, $C_{13}H_{17}NO_3$. Aus verdünntem Alkohol feine Nädelchen vom Schmelzp. 134 bis 135°. *Anil*, $C_{13}H_{15}NO_2$. Bildet sich glatt beim Aufkochen der Säure mit Anilin. Aus heifsem Wasser lange Nadeln, aus Alkohol kurze, glänzende Nadeln. Schmelzp. 129°. *p-Tolilsäure*, $C_{14}H_{19}NO_3$. Aus Alkohol glänzende, tafelförmige Krystalle. Schmelzp. 126°. *p-Tolil*, $C_{14}H_{17}NO_2$. Aus verdünntem Alkohol glänzende Nadeln. Schmelzp. 117°. *β-Naphtilsäure*, $C_{17}H_{19}NO_3$. Aus verdünntem Alkohol derbe Prismen. Schmelzp. 153°. *β-Naphtil*, $C_{17}H_{17}NO_2$. Verfilzte Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp. 148°. 4. *Derivate der mal. Dimethylglutarsäure* (127 bis 128°). Ausgangsmaterial das bei 94 bis 95° schmelzende Anhydrid der beiden Dimethylglutarsäuren. *Anilsäure*, $C_{13}H_{17}NO_3$. Glänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 157°. Liefert, mit alkoholischem Kali verseift, mal. Dimethylglutarsäure (127°). Wird selbst durch dreistündiges Erhitzen auf 200° nicht verändert, aber durch kurzes Kochen unter Rückflufs bei stark vermindertem Druck in das Anil und Wasser gespalten.

Mit Acetylchlorid, Acetanhydrid und Phosphorpentoxyd wurden überwiegend ölige Producte erhalten. Schwefelsäure wirkte bei 100° nicht merklich ein. *Anil.* Flache, glänzende Nadeln aus starkem Alkohol. Schmelzp. 208 bis 209°. *p-Tolilsäure*, $C_{14}H_{19}NO_3$. Flache, glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 179°. *p-Tolil*, $C_{14}H_{17}NO_2$. Seidenglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 233°. *β-Naphtilsäure*, $C_{17}H_{19}NO_3$. Derbe, flache, glänzende Prismen und Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 151°. Liefert bei kurzem Kochen *β-Naphtil*, $C_{17}H_{17}NO_2$. Nadeln aus starkem Alkohol. Schmelzp. 231 bis 232°. *α-Naphtilsäure*, $C_{17}H_{19}NO_3$. Durch Erwärmen des Anhydrids mit α-Naphtylamin Anfangs ölig. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 155°. Liefert bei kurzem Kochen *α-Naphtil*, $C_{17}H_{17}NO_2$. Blättchen aus starkem Alkohol. Schmelzp. 199°. Die Löslichkeitsverhältnisse der beschriebenen Verbindungen in den organischen Lösungsmitteln wolle man aus dem Original ersehen. *S.*

III. K. Auwers. Ueber die Isomerieverhältnisse der Trimethylbernsteinsäure und der symmetrischen αα-Dimethylglutarsäure[1]. IV. K. Auwers u. A. Oswald. Ueber Trimethylbernsteinsäuren verschiedener Herkunft[2]. V. K. Auwers u. J. F. Thorpe. Ueber symmetrische *αα-Dimethylglutarsäuren*[3]. — Das Referat über die vorstehenden Abhandlungen mufs vereinigt werden, da in der ersten das zusammengefafst wird, was in den beiden folgenden in ausführlicherer Weise unter Wiedergabe des analytischen und experimentellen Materials dargelegt wird und somit Wiederholungen bei gesonderter Berichterstattung unvermeidlich sein würden. Zelinsky und Besredka[4] hatten bei der Einwirkung von α-Bromisobuttersäureester auf die Natriumverbindung des α-Cyanpropionsäureesters und Verseifung des entstandenen Tricarbonsäureesters neben einer bei etwa 140° schmelzenden *Trimethylbernsteinsäure* eine isomere, wenig über 100° schmelzende Säure erhalten, die sie für eine *isomere Trimethylbernsteinsäure* hielten, während Bischoff und Auwers letztere für identisch mit Zelinsky's *n-Dimethylglutarsäure* vom Schmelzp. 102 bis 104° erklärten, welche Letzterer[5] aus Methylenjodid und Natrium-α-Cyanpropionsäureester, Bischoff[6] aus Methylenjodid und Natriummethylmalonsäureester gewonnen hatten. Durch eine sehr eingehende Untersuchung der nach der genannten, sowie nach anderen

[1] Ann. Chem. 285, 241—282; in kürzerer Form unter dem Titel: „Ueber Trimethylbernsteinsäure und symmetrische αα-Dimethylglutarsäuren“, Ber. 28, 263—270. — [2] Ann. Chem. 285, 283—309. — [3] Daselbst, S. 311—339. — [4] JB. f. 1891, S. 1743. — [5] JB. f. 1890, S. 1451. — [6] Daselbst, S. 1635.

Methoden dargestellten Säuren kommen die Verfasser zu dem Schlusse, dafs 1. nur *eine* Trimethylbernsteinsäure existirt, deren genauer Schmelzpunkt bei 147 bis 148° liegt (s. w. u.), 2. die vermeintliche isomere Trimethylbernsteinsäure identisch mit der sogenannten n-Dimethylglutarsäure ist und dafs diese selbst ein Gemenge etwa gleicher Theile zweier stellungsisomerer *αα-Dimethylglutarsäuren*, nämlich der schon länger bekannten *malenoiden* Form vom Schmelzp. 127 bis 128° und der neuen *fumaroiden* Form vom Schmelzp. 140 bis 141°, darstellt. Die Verarbeitung der bei den verschiedenen Synthesen und sonstigen Darstellungsweisen erhaltenen Rohproducte geschah theils — wenn es sich um Nachuntersuchung der Angaben der Autoren handelte — nach dem von diesen angegebenen Gange, theils — wenn es sich um eine bessere Erforschung der Producte handelte — nach den auf S. 1158 dieses Jahresberichtes dargelegten Trennungs- und Identificirungsmethoden. I. *Trimethylbernsteinsäure* wurde dargestellt 1. nach Zelinsky aus α-Bromisobuttersäureester und α-Cyanpropionsäureester. Letzterer wurde theils aus α-Brompionsäureester durch Umsetzung mit Cyankalium dargestellt (Ausbeute 25 bis 28 Proc. der berechneten), theils nach Henry[1]) durch Methylirung von Cyanessigsäureester. Letztere Methode gab zwar eine viel bessere Ausbeute (65 bis 60 Proc. der Theorie) an reinem Ester, aber die damit erhaltenen Mengen von reiner Trimethylbernsteinsäure blieben weit hinter den mit dem Zelinsky'schen Cyanpropionsäureester erzielten zurück. Versuche, die Darstellung des letzteren zu verbessern, schlugen fehl; ebenso wenig gelang es, die Ausbeute an Cyantrimethylbernsteinsäureester (50 Proc. der berechneten) durch Abänderung des Verfahrens zu erhöhen. 2. Durch trockene Destillation von Camphoronsäure[2]). Die so erhaltene Trimethylbernsteinsäure zeigte im Gegensatz zu Helle's Angabe in wässeriger wie in schwefelsaurer Lösung denselben Grad von Flüchtigkeit, wie die nach 1. dargestellte. 3. Nach Bischoff[3]) aus α-Bromisobuttersäureester und Natriummethylmalonsäureester in Xylol bei 180 bis 190°. Dieselben Substanzen gaben in Alkohol nur Spuren von Trimethylbernsteinsäure oder gar keine. 4. Nach Königs[4]) durch Oxydation von Camphersäure mit Chromsäure. Alle diese Präparate stimmten nach gehöriger Reinigung in ihren Eigenschaften völlig überein. Die *Trimethyl-*

---

[1]) JB. f. 1889, S. 637. — [2]) Bredt, Ber. 26, 3047; Helle, Inaug.-Diss. Bonn, 1893; JB. f. 1894, S. 1721. — [3]) JB. f. 1891, S. 1746. — [4]) JB. f. 1893, S 763.

bernsteinsäure scheidet sich aus mäfsig concentrirten, heifsen, wässerigen Lösungen beim Abkühlen in kurzen, derben, schiefwinkeligen, glasglänzenden Prismen aus. Bei sehr langsamer Abkühlung oder freiwilliger Verdunstung verdünnter Lösungen erhält man oft allseitig gut ausgebildete Krystalle von ziemlicher Gröfse. Die Messungen derselben durch von Kraatz-Koschlan stimmten mit der von Fock[1]) überein. Das System ist also rhombisch. Aus Benzol wird sie in sehr wechselnden Formen gewonnen (durchsichtigen, glasglänzenden Prismen, flachen Prismen oder seidenglänzenden Nadeln oder auch in klaren Krystallen, die an der Luft schnell trübe werden und vielleicht Krystallbenzol enthalten); die Existenz einer labilen Form wird durch diese Erscheinungen aber nicht angedeutet. Die reine Säure schmilzt bei 147 bis 148°, wenn man bis 130° schnell erhitzt, von da an aber so langsam, dafs das Thermometer in je $^1/_4$ Minute um 1° steigt. Erhitzt man schneller oder trägt man die Probe in das auf 130 bis 140° vorgewärmte Bad, so findet man den Schmelzpunkt bei 149 bis 150°. Die abweichenden Angaben anderer Autoren sind auf nicht völlige Reinheit zurückzuführen. Bei 152 bis 153° spaltet die Säure Wasser ab und verwandelt sich (wie auch bei der Destillation bei gewöhnlichem oder stark vermindertem Druck) in ihr Anhydrid. Die Flüchtigkeit mit Wasserdampf ist schon S. 1158 besprochen. Bei 15° lösen 100 Thle. Wasser 9,57 Thle. Säure. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, in Benzol nur in der Hitze; in Schwefelkohlenstoff und Ligroin ist sie fast unlöslich. Aus dem elektrischen Leitungsvermögen ergiebt sich $K = 0{,}0304$. Durch andauerndes Erhitzen mit Salzsäure auf 190 bis 200° wird die Säure nicht verändert. Das *Anhydrid* wird auch durch längeres Sieden nicht verändert. Es siedet bei 227° (746 mm), 106 bis 107° (15 mm), schmilzt bei 31°[2]) und erstarrt allmählich zu blätterigen Krystallen, auf Eis rasch zu einer harten, schneeweifsen Masse. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln aufser Wasser und Ligroin leicht löslich. Kochendes Wasser verwandelt es rasch in die Säure. Das *Imid*, $C_7H_{11}NO_2$, wird durch sechsstündiges Erhitzen des Ammoniumsalzes im Rohre auf 230° als weifse, strahlige Krystallmasse erhalten. Aus heifsem Wasser krystallisirt es in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 121°, mäfsig löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser und den üblichen Lösungsmitteln. *Salze.* Die Angaben von Helle über das *Calciumsalz*, von Zelinsky und Besredka über das *Silbersalz* wurden

[1]) Ber. 27, 2094. — [2]) Aus Aether umkrystallisirt bei 34,5 bis 35,5°.

bestätigt. Das *Baryumsalz*, $C_7H_{10}O_4Ba + H_2O$, bildet schwer lösliche, glänzende Blättchen; das Krystallwasser entweicht erst bei 150°. Das *Zinksalz*, $C_7H_{10}O_4Zn$, mikroskopische, durchsichtige, büschelförmig verwachsene Prismen, ist in kaltem Wasser leicht, in heifsem schwer löslich. Das *Bleisalz*, $C_7H_{10}O_4Pb + H_2O$, ist ein weifser, undeutlich krystallisirender Niederschlag; es verliert das Krystallwasser schon im Vacuum über Schwefelsäure. Das *Kupfersalz*, $C_7H_{10}O_4Cu + 2H_2O$, wird in der Kälte, $+ H_2O$ in der Wärme aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Kupfervitriol als amorpher, blauweifser Niederschlag gefällt. In analoger Weise sind auch die vorigen Salze erhalten. *Mangansalze* geben mit der Ammoniumsalzlösung nach kurzem Erwärmen ein weifses, krystallinisches Pulver, *Eisenchlorid* beim Erwärmen einen rothbraunen, amorphen, *Kobaltsalze* erst nach Erhitzen und längerem Stehen einen röthlichen, krystallinischen Niederschlag, *Nickel-* und *Cadmiumsalze* keinen. Die aus dem Anhydrid durch aromatische Amine entstehenden Verbindungen sind schon S. 1161 beschrieben. — II. *Weitere Producte der Reaction zwischen α-Cyanpropionsäureester und α-Bromisobuttersäureester.* Die neben der Trimethylbernsteinsäure entstehende, bei etwa 100° schmelzende Säure (Zelinsky's isomere Trimethylbernsteinsäure) wurde theils nach der Vorschrift des letzteren, theils in anderer Weise isolirt und gereinigt, wobei sich bald herausstellte, dafs sie keine einheitliche Substanz ist. Bei der Behandlung mit Acetylchlorid lieferte sie ein Anhydrid vom Schmelzp. 94 bis 95°, das durch Kochen mit Wasser quantitativ in *malenoide αα-Dimethylglutarsäure* (Schmelzp. 127 bis 128°) übergeführt wurde. Andauerndes Erhitzen mit Salzsäure auf 190 bis 200° verwandelt diese Säure in ein unscharf bei 103 bis 104° schmelzendes Product. Durch Umkrystallisiren des bei etwa 100° schmelzenden Säuregemisches aus so viel Wasser, dafs nach Abkühlen der gröfste Theil gelöst blieb, gelang es, eine höher schmelzende Substanz zu isoliren, die nach 11maligem Umkrystallisiren aus Wasser constant bei 140 bis 141° schmolz und als eine neue — die *fumaroide αα-Dimethylglutarsäure* — erkannt wurde. In den Mutterlaugen des bei 94 bis 95° schmelzenden Anhydrids wurde noch ein anderes, bei 87° schmelzendes Anhydrid in geringer Menge aufgefunden, das sich als das der *n-Dimethylbernsteinsäure* erwies. Die Bildung dieser Säure erklärt sich daraus, dafs bei der Einwirkung von Cyankalium auf α-Brompropionsäureester neben α-Cyanpropionsäureester nach Zelinsky in überwiegender Menge Dimethylcyanbernsteinsäureester entsteht. — III. Die *symmetrischen αα-Dimethylglutarsäuren*

wurden gewonnen 1. aus Methylmalonsäureester und α-Bromisobuttersäureester in Alkohol[1]); 2. aus Dicarboxyglutarsäureester und Jodmethyl[2]); 3. aus α-Cyanpropionsäureester und Methylenjodid[3]); 4. aus Methylenmalonsäureester und Methylenjodid[4]); 5. aus Natrium-α-Cyanpropionsäureester und α-Bromisobuttersäureester (s. oben). Bei allen diesen Bildungsweisen entsteht ein Gemisch annähernd oder wahrscheinlich genau gleicher Mengen der beiden stereoisomeren Formen der Dimethylglutarsäure, mit einziger Ausnahme der Methode 3, welche weit überwiegend die malenoide Form liefert, weshalb auch Zelinsky dieselbe schon isoliren konnte[5]). Eine befriedigende Trennung der beiden Isomeren kann durch fractionirte Krystallisation nicht erzielt werden, wohl aber mittelst Acetylchlorid, welches nur die malenoide Säure in das Anhydrid verwandelt, weniger vollkommen durch die Calciumsalze, da die fumaroide Säure ein schwer lösliches saures Calciumsalz bildet. — Die *fumaroide Dimethylglutarsäure* krystallisirt aus heifsem Wasser in derben, flachen Nadeln, die vielfach concentrisch verwachsen sind. Bei freiwilliger Verdunstung entstehen oft breite, schwertförmige, etwas gezackte Prismen von Centimeterlänge. Nach v. Kraatz-Koschlau ist das Krystallsystem monosymmetrisch. $a:b:c = 0,4409:1:0,295$; $\beta = 94^0\,16'\,30''$. Beobachtete Formen $m = (110)\infty P$, $b = (010)\infty P\infty$, $q = (011) P\infty$. Winkel $m:m = 47^0\,28'$, $b:q = 73^0\,33'\,30''$, $m:q = 79^0\,40'$. Häufig prismatisch nach der c-Axe; die Abweichungen von der Parallelität in der Prismazone sind ziemlich bedeutend. Sehr vollkommen spaltbar nach b, vollkommen nach c. Auf letzterer Spaltfläche wurde das Austreten einer Axe beobachtet; Axenebene ist die Symmetrieebene. Der Schmelzpunkt liegt bei 140 bis 141°; geringe Beimischungen der isomeren Säure können ihn erheblich herabdrücken. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 4,18 bis 4,61 Thle., bei 25° 5,57 bis 5,60 Thle. der Säure. In Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton und Essigester ist die Säure leicht löslich, weniger in Chloroform. In kaltem Benzol ist sie schwer löslich, mäfsig in heifsem, so gut wie unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Mit Wasserdampf ist sie auch in stark schwefelsaurer Lösung nur spurenweise flüchtig. Nach der Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens durch Paul ist $K = 0,00593$. Sie ist optisch inactiv. Bei langsamem

[1]) JB. f. 1890, S. 1615, 1622; f. 1891, S. 1748; f. 1892, S. 1828. — [2]) Dressel, JB. f. 1890, S. 1646. — [3]) Zelinsky, JB. f. 1890, S. 1451. — [4]) Bischoff, JB. f. 1890, S. 1635. — [5]) Auwers versucht, von dem Ueberwiegen der malenoiden Säure in diesem Falle eine Erklärung auf Grund sterischer Betrachtungen zu geben.

Eintragen von Calciumcarbonat in ihre wässerige Lösung scheidet sich das *saure Calciumsalz*, $(C_7H_{11}O_4)_2Ca$, als dichter, flockiger Niederschlag ab, der sich bei weiterem Zusatz von Calciumcarbonat wieder löst. Im Vacuum destillirt die Säure ohne Veränderung. Auch unter atmosphärischem Drucke können kleine Mengen fast unzersetzt destillirt werden, bei sehr langsamer Destillation tritt jedoch Zerfall in Wasser und das bekannte Dimethylglutarsäureanhydrid (94 bis 95°) ein. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 190 bis 200° entsteht ein ungefähr äquimolekulares Gemisch der beiden Stereoisomeren. Von Acetylchlorid wird die Säure erst bei 100° im Rohr sehr langsam in das gemeinsame Anhydrid übergeführt. Die *maleïnoide Dimethylglutarsäure* (Schmelzp. 127 bis 128°) krystallisirt aus heifsem Wasser in wasserhellen, glasglänzenden (bei langsamer Bildung über 1 cm langen) Prismen und Nadeln, die meist concentrisch gruppirt sind. Dieselben gehören nach v. Kraatz-Koschlau dem asymmetrischen System an[1]): $a:b:c = 0{,}4688 : 1 : x$; $\alpha = 107^{\circ}\,49^{1}/_{2}'$, $\beta = 114^{\circ}\,18'$, $\gamma = 74^{\circ}\,55^{1}/_{2}'$. Beobachtete Formen: $m = (110)\ \infty P'_{,}$, $n = (1\bar{1}0)\ '\infty P$, $b = (010)\ \infty P\breve{\infty}$, $c = (001)\ 0P$. Fundamentalwinkel $m:m = 47^{\circ}\,55'$, $m:b = 73^{\circ}\,33'$, $m:c = 63^{\circ}\,25'$, $n:c = 77^{\circ}\,31'$, $b:c = 76^{\circ}\,56'$. Ausgezeichnet spaltbar nach *b*, aufserdem nach einer nicht genauer bestimmbaren Pyramidenfläche. Durch diese Spaltfläche tritt eine optische Axe aus. Auffallend ist die Uebereinstimmung des Prismenwinkels beider Dimethylglutarsäuren. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3,53 Thle., bei 17° 3,97 bis 4,26 Thle., bei 25° 4,89 Thle. der Säure, sie ist also etwas schwerer löslich als die fumaroide. Aehnlich ist das Verhalten gegen die übrigen Lösungsmittel. Mit Wasserdampf ist sie ebenso wenig flüchtig. Die elektrische Leitfähigkeit ist schon früher bestimmt ($K = 0{,}0054$). Die Säure ist optisch inactiv. Bei der Destillation unter möglichst niedrigem Druck spaltet sie kein Wasser ab, verwandelt sich aber zum Theil in die fumaroide Form. Schon unter 200 mm Druck geht ein grofser Theil der Säure beim Destilliren in das Anhydrid über. Durch Acetylchlorid wird sie schnell in dieses verwandelt. Gegen Salzsäure bei höherer Temperatur verhält sie sich wie ihr Isomeres. Das *Dimethylglutarsäureanhydrid* wird am besten aus siedendem Essigester oder heifsem Benzol umkrystallisirt. Grofse Krystalle erhält man durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung in viel Ligroin mit wenig Essigester. Die Krystallform ist nach v. Kraatz-

[1]) Im Widerspruch mit Dofs (Ber. 24, 1082; vgl. JB. f. 1891, S. 1666 ff.), aber in Uebereinstimmung mit Osann (JB. f. 1891, S. 1749).

Koschlau monosymmetrisch. $a:b:c = 0{,}92547:1:?$; $\beta = 91^{\circ}21'35''$. Beobachtete Formen $c = (001)\,0P$, $m = (110)\,\infty P$, $n = (120)\,\infty P2$. Winkel $m:m = 85^{\circ}\,34'$, $m:c = 89^{\circ}$. Krystalle prismatisch nach der c-Axe. In der Prismenzone treten die optischen Axen fast senkrecht aus. Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Vorzüglich spaltbar nach c. Bei langsamem Erhitzen erweicht das Anhydrid bei 93°, schmilzt bei 94° und ist bei 95° klar. Unter gewöhnlichem Drucke siedet es bei 272° (uncorr.) und zeigt auch bei anhaltendem Kochen kein Anzeichen einer Umwandlung in ein Isomeres. Die durch aromatische Amine entstehenden Verbindungen sind auf S. 1162 beschrieben. Das *Imid*, $C_7H_{11}NO_2$, wird durch sechsstündiges Erhitzen des trockenen Ammoniumsalzes einer der isomeren Säuren im Rohre auf 230° erhalten. Der bräunliche Röhreninhalt wird durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt. Das Imid krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 173 bis 174°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester, Chloroform, ziemlich leicht in Aether und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. ***Beziehungen zwischen den symmetrischen Dimethylglutarsäuren und den Hexahydroisophtalsäuren.*** Durch die neuen Beobachtungen über die Dimethylglutarsäuren tritt die von Baeyer u. Villiger[1]) gezeigte Aehnlichkeit mit den isomeren Hexahydroisophtalsäuren in manchen Punkten noch schärfer hervor, in anderen wird sie abgeschwächt:

Sym. Dimethylglutarsäure		*Hexahydroisophtalsäure*	
maleïnoid	fumaroid	maleïnoid	fumaroid
(127 bis 128°)	(140 bis 141°)	(161 bis 163°)	(118 bis 120°)
schwerer löslich,	leichter löslich,	schwerer löslich,	leichter löslich,
doch geringer Unterschied. Mit Acetylchlorid entsteht		doch geringer Unterschied. Mit Acetylchlorid geben beide Säuren *gleich leicht* ein sehr krystallisationsfähiges Anhydrid vom Schmelzp. 187 bis 189°, das mit Wasser die *höher* schmelzende Säure liefert. — Mit Salzsäure bei 180° geben beide Säuren ein Gemisch beider Stereoisomeren.	
leicht	*schwer*		
sehr krystallisationsfähiges Anhydrid (94 bis 95°), das mit Wasser die *niedriger* schmelzende Säure liefert. — Mit Salzsäure bei 191 bis 200° geben beide Säuren ein Gemisch beider Stereoisomeren.			

IV. Die sogenannte symmetrische oder *n-Dimethylglutarsäure*, ein Product, das zwar nicht ganz scharf (102 bis 104°), aber constant schmilzt, besteht aus einem etwa äquimolekularen Gemenge der beiden stereoisomeren Dimethylglutarsäuren, das sich durch Um-

[1]) Ann. Chem. 276, 263; JB. f. 1893, S. 1345.

krystallisiren nicht trennen läfst. Künstlich hergestellte Mischungen beider Säuren verhalten sich in Schmelzpunkt, Krystallform (matte, harte, drusige Aggregate) und Löslichkeit genau wie die n-Dimethylglutarsäure. Die Löslichkeit in Wasser ist ungefähr doppelt so grofs als bei den einzelnen Säuren. 100 Thle. Wasser lösten bei 19° 9,35 Thle. des künstlichen Gemisches und bei 17° 8,49 Thle. des durch Erhitzen des Anhydrids mit Salzsäure erhaltenen Säuregemenges. *S.*

K. Auwers. Bemerkungen zu der Mittheilung von A. Meyenberg über die Condensation von Malonester mit Aceton [1]). — Aus Anlafs der von Meyenberg in Aussicht gestellten Versuche zur Gewinnung einer „Norcamphersäure“:

$$(CH_3)_2C\begin{cases}CH(COOH)-CH_2\\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH(COOH)-CH_2\end{cases},$$

theilt Auwers die Resultate mehrerer Versuche mit, welche bezweckten, als Ausgangsmaterial zur Synthese der Norcamphersäure die Verbindung $(CO_2R)_2-CH-C(CH_3)_2-CH(CO_2R)_2$ zu gewinnen. Die erfolglosen seien hier übergangen. Nach Versuchen von Avery konnte die Kaliumverbindung $(CO_2R)_2-CH-C(CH_3)_2-CHK-CO_2R$ durch 12stündiges Erhitzen von 10 g Dimethylakrylsäureester [2]) mit 12,5 g Malonsäureester, 3,1 g Kalium und 20 g absolutem Alkohol im Rohre auf 98° erhalten werden. So wurden 7,8 g = 35 Proc. des zu erwartenden *Tricarbonsäureesters* gewonnen (Natrium gab geringere Mengen). Der freie Ester siedet bei 194° (43 mm) und hat die Dichte $D^{18,5'} = 1{,}064$. Durch Verseifung desselben mit Salz- oder Schwefelsäure wurde *$\beta\beta$-Dimethylglutarsäure*, $CO_2H-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-CO_2H$, erhalten, die nach 15 maligem Umkrystallisiren aus Benzol bei 100 bis 101° schmolz. Sie krystallisirt in perlmutterglänzenden, flachen Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leicht in heifsem Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Ihr *Silbersalz* ist ein schweres, weifses Pulver. Bei der Destillation oder Behandlung mit kaltem Acetylchlorid geht die Säure in ihr *Anhydrid* über, das aus Mischungen von Benzol mit Ligroin oder Essigäther in länglichen, flachen Tafeln krystallisirt und bei 124°, also höher als die Säure, schmilzt (ebenso verhält sich Camphersäure). Zur reichlicheren Gewinnung von $\beta\beta$-Dimethylglutarsäure sollte β-Bromisovaleriansäureester, $(CH_3)_2CBr-CH_2-CO_2R$, mit Natriummalon-

[1]) Ber. 28, 1130—1133. — [2]) Dargestellt aus α-Bromisovaleriansäureester nach Weinig (JB. f. 1894, S. 849).

säureester condensirt werden. Zur Darstellung von *β-Bromisovaleriansäure* wurde Dimethylacrylsäure (vgl. Weinig, a. a. O.) in concentrirter Bromwasserstoffsäure gelöst und mit Bromwasserstoff bei 0° gesättigt. Nach einigen Tagen scheidet sich die Säure als dicker Krystallbrei aus. Abgesaugt, gewaschen und aus siedendem Ligroin umkrystallisirt schmilzt sie bei 73,5° (α bei 44°), ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und kochendem Ligroin, weniger in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem Ligroin. Die β-Bromisovaleriansäure in einen Ester überzuführen, gelang nicht. *S.*

W. A. Bone u. W. H. Perkin jun. Trimethylbernsteinsäure und $\alpha\alpha_1$-Dimethylglutarsäuren[1]). — Veranlafst durch die Veröffentlichung Auwers'[2]) theilen die Verfasser die Resultate ihrer Untersuchungen über den genannten Gegenstand mit. Sie wiederholten zuerst die Darstellung nach dem Verfahren von Zelinsky. Die Ausbeute an *α-Cyanpropionsäureester* aus α-Brompropionsäureester, die nur 12 Proc. des letzteren betrug, kann auf 20 Proc. gesteigert werden, wenn man die Reaction (mittelst Cyankalium) in verschlossenen Flaschen ausführt, die sechs bis acht Stunden im Wasserbade auf 100° erhitzt werden. Aufser unverändertem Bromester (28 Proc.) wurde *αα-Dimethylcyanbernsteinsäureester* als höchst siedende Fraction (195 bis 200° bei 80 mm Druck; 10 Proc.) und an den Wandungen des Kühlers kleine Mengen von krystallinischem *Dicyanpropionsäureester*, $CH_2(CN)-CH(CN)-COOC_2H_5$, als Nebenproducte erhalten. Letzterer krystallisirt aus heifsem Petroleumäther in schönen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 118°. Seine Bildung ist wahrscheinlich auf einen Gehalt des Brompropionsäureesters an Dibrompropionsäureester zurückzuführen; die αβ-Stellung wird daraus gefolgert, dafs er beim Kochen mit Salzsäure Bernsteinsäure liefert. Die Umsetzung des Cyanpropionsäureesters mit Natriumäthylat und α-Bromisobuttersäureester liefert fast die theoretische Ausbeute an *Trimethylcyanbernsteinsäureester* (Siedep. 193 bis 195° bei 40 mm). Die Verseifung desselben geschah durch langes Kochen mit 2 Thln. Kalihydrat, in Alkohol gelöst, blieb aber trotzdem unvollständig. Die durch Salzsäure und Ausziehen mit Aether isolirte Säure wurde auf 200° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung erhitzt. Da die Trennung des so erhaltenen Säuregemenges, das zwischen 70 und 95° schmolz, durch fractionirte Krystallisation

---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 416—433; Chem. News 71, 208. — [2]) Siehe die vorangehenden Referate.

aus Benzol-Ligroin (Zelinsky) oder Salzsäure nicht gelang, wurde es mit Ammoniak neutralisirt und die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen schieden sich lange Nadeln von *Trimethylcyanpropionsäure* (A) aus. Als das concentrirte Filtrat keine Nadeln mehr abschied, wurde es kochend mit Chlorcalcium gefällt und so ein *unlösliches Calciumsalz* (B) erhalten. Aus dem Filtrat hiervon wurden, nachdem diese Operationen noch einmal wiederholt waren, eine Quantität der bei 127° schmelzenden $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure (C) und eine zwischen 105 und 107° schmelzende Säure (D) isolirt, während zuletzt noch ein Oel zurückblieb. A. Die *Trimethylcyanpropionsäure*, $COOH-C(CH_3)_2-CH(CH_3).CN$, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus heifser, concentrirter Salzsäure (wodurch sie nicht hydrolisirt wird) bei 126°. Sie löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, ziemlich in kaltem Benzol, wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und Salzsäure, nicht in Petroleumäther. Ihre Lösung in Ammoniak verliert dieses beim Eindampfen. Das *Silbersalz*, $C_7H_{10}NO_2Ag$, scheidet sich in farblosen Nadeln aus, wenn man die mit Silbernitrat vermischte Lösung des Ammoniumsalzes im Dunkeln in gelinder Wärme concentrirt. Es ist sehr lichtempfindlich. Bei längerem Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid wird ihr *Acetylderivat*, $C_7H_{10}(C_2H_3O)NO_2$, gewonnen, das nach dem Abdestilliren (bei 240° unter 200 mm Druck) und Umkrystallisiren aus Essigsäureanhydrid, dann Petroleumäther scharf bei 67° schmilzt und durch kurzes Erwärmen mit concentrirter Salzsäure wieder entacetylirt wird. Längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure führt die neue Säure in Trimethylbernsteinsäure (Schmelzp. 150°) über, woraus ihre Constitution folgt. B. Das unlösliche Calciumsalz ergab beim Kochen mit starker Salzsäure *Trimethylbernsteinsäure*, die durch nochmalige Ueberführung in dasselbe Calciumsalz und Zerlegung desselben mit kochender Salzsäure gereinigt, scharf bei 151 bis 152° schmolz. Die Bestimmung der Dissociationsconstante durch Walker ergab $K = 0{,}0302$. Das durch Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid erhaltene *Anhydrid* schmolz scharf bei 38,5°. Das Product *C* erwies sich, wie schon erwähnt, als *cis-Dimethylglutarsäure*. Das mit Essigsäureanhydrid dargestellte *Anhydrid* derselben schmolz scharf bei 93,5°, die daraus durch Kochen mit Salzsäure regenerirte Säure bei 128,5°. Für letztere fand Walker $K = 0{,}0056$. D. Aus der zwischen 105 und 107° schmelzenden Säure konnten die Verfasser durch Essigsäureanhydrid das Anhydrid der cis-Dimethylglutarsäure gewinnen, sie wollen sie aber trotzdem und trotz ihres unscharfen Schmelzpunktes einst-

weilen nicht mit Auwers als ein Gemenge von cis- und trans-Dimethylglutarsäure ansehen, weil ihre Resultate (nicht näher angegebene) Abweichungen von denen Auwers' zeigen. — Eine nach Bischoff u. Mintz[1]) ausgeführte Darstellung (aus Natriummethylmalonsäureester und α-Bromisobuttersäureester) gab ebenfalls Trimethylbernsteinsäure (Schmelzp. 151°) und gröfsere Mengen der niedrig schmelzenden Säure (104 bis 107°). *S.*

S. Reformatsky. Neue Darstellungsweise der $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure aus der entsprechenden Oxysäure[2]). — Auwers[3]) hat die Ansicht ausgesprochen, dafs die vorwiegende Bildung der maleïnoiden Dimethylglutarsäure aus dem Product der Einwirkung von Methylenjodid und Natrium-α-Cyanpropionsäureester darauf beruhe, dafs der α-Cyanpropionsäureester ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalte. Hiernach war ein gleicher Erfolg bei der Anwendung von α-Brompropionsäureester zu erwarten, der mittelst Ameisensäureester und Zink zunächst nach folgenden Reactionen in eine *Dimethyloxyglutarsäure* überführbar ist, die dann zu reduciren ist:

I. $HCOOR + Zn + BrCH(CH_3)COOR = ROCH(OZnBr).CH(CH_3)COOR$,
II. $ROCH(OZnBr)-CH(CH_3)COOR + Zn + BrCH(CH_3)COOR$
$= Zn(OR)Br + COOR-CH(CH_3)-CH(OZnBr)-CH(CH_3).COOR$.

Letztere Verbindung mufs mit Wasser zersetzt und verseift die gesuchte Oxysäure geben. 100 g Brompropionsäure (2 Mol.) und 25 g Ameisensäureester (etwas über 1 Mol.) wurden allmählich auf Zink gegossen und nach drei Tagen die syrupöse Mischung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das aufschwimmende Oel gab beim Fractioniren 26,5 g einer dicken Flüssigkeit, die bei 264 bis 275° (gröfstentheils 270 bis 271°) überging und die Formel $C_{11}H_{20}O_5$ besafs[4]). Die durch Kochen mit Barytwasser erhaltene Säure ist syrupös und nur theilweise in Nadeln krystallisirbar. Einmal krystallisirt, läfst sie sich aus Aceton umkrystallisiren (sonst scheidet sie sich aus Lösungen ölförmig ab) und schmilzt dann bei 135 bis 136°, wird aber erst bei 141° durchsichtig. Die Säure ist daher noch kein Individuum, obwohl ihr *Calciumsalz* der Formel $C_7H_{10}O_5Ca$ entspricht. Leitungsvermögen $K = 0{,}0108$, $\mu_D = 350$. Ein schön krystallisirendes *Acetylderivat ihres Anhydrids*, $C_9H_{12}O_5$, schmilzt bei 108 bis 109°. Durch fünfstündiges Erhitzen dieser Oxysäure mit Jodwasserstoffsäure ($d = 1{,}96$) im Rohre bei 130 bis 135° oder Kochen ihres Esters mit derselben

[1]) JB. f. 1890, S. 1615. — [2]) Ber. 28, 3262—3265. — [3]) Siehe diesen JB., S. 1166, Anm. 5. — [4]) Als Nebenproduct entstand Propionsäureester.

Säure wurde der Hauptsache nach eine niedrig (101 bis 107°) schmelzende, in Warzen krystallisirende Dimethylglutarsäure gewonnen, die in bekannter Weise in das Anhydrid und die maleïnoide Säure übergeführt werden konnte; daneben fumaroide Säure (Schmelzp. 138 bis 139°, $K = 0{,}0058$) und eine bei 144 bis 145° schmelzende Säure in glänzenden Nadeln, deren Identität mit der fumaroiden Dimethylglutarsäure noch zweifelhaft ist. Die maleïnoide Form wurde demnach *nicht* als Hauptproduct erhalten. *S.*

W. H. Ince. Bereitung von Adipinsäure und einige ihrer Derivate [1]). — Der Verfasser versuchte, *Adipinsäure* durch Oxydation von Sebacinsäure nach Arppe darzustellen, konnte aber weder mit Salpetersäure verschiedener Stärke, noch mit Kaliumpermanganat das Ziel erreichen. Auch die Angabe von Malaguti, dafs Adipinsäure durch Behandlung von Rindertalg mit gewöhnlicher Salpetersäure leicht erhalten werden könne, fand er nicht bestätigt; mit rauchender Salpetersäure erhielt er ein Gemisch von Sebacinsäure und Azelaïnsäure, mit gewöhnlicher ($d = 1{,}42$) eine zweibasische Säure, $C_{11}H_{20}O_4$. Adipinsäure wurde dann nach dem Verfahren von V. Meyer, d. h. durch Erhitzen von β-Jodpropionsäure mit feinvertheiltem Kupfer auf 160° gewonnen. *α-Monobromadipinsäure*, $COOH-(CH_2)_3CHBr-COOH$, entsteht beim Erhitzen von Adipinsäure (1 Mol.) mit Brom (2 Mol.) in zugeschmolzenen Röhren auf 160°. Das krystallinische Product wird mit Aether ausgezogen. Die Säure schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 131°. Wird sie einige Minuten mit schwacher Kalilauge erwärmt, so geht sie in *α-Hydroxyadipinsäure*, $COOH-(CH_2)_3-CH(OH)COOH$, über, die nach dem Ansäuern durch Aether ausgezogen wird. Die Anfangs ölförmige Säure schmilzt, aus Aether umkrystallisirt, bei 151°. Sie sublimirt unzersetzt und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. *S.*

P. Freundler. Ueber das Drehungsvermögen einiger Ester der β-Methyladipinsäure [2]). — Zur Darstellung von *β-Methyladipinsäure* eignete sich am besten eine Combination der Methoden von Mehrländer [3]) und von Manasse und Rupe [4]). Menthol (30 g) wird drei bis vier Stunden mit (10 g) pulverisirtem Kaliumdichromat und 12 g Schwefelsäure von 60° B. im Oelbade auf 130° erhitzt. Das Product — ein braunes Oel — wird mit Soda gewaschen

[1]) Chem. Soc. J. 67, 155—159; Chem. News 71, 34. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 6—10. — [3]) Inauguraldissertation Breslau, 1887. — [4]) JB. f. 1894, S. 1720.

und fractionirt. Die Fraction 190 bis 220° (15 bis 20 g), welche 70 bis 80 Proc. Menthon enthält, wird nach Manasse und Rupe mit kalter 4 proc. Permanganatlösung oxydirt; nachdem der Pfefferminzgeruch verschwunden, wird filtrirt, das Filtrat stark concentrirt, mit Ammoniumsulfat gesättigt, angesäuert und mit Aether extrahirt. Die rohe Säure wird so als schwärzlicher, stark nach Ameisensäure riechender Syrup erhalten; man reinigt sie durch Krystallisation des Ammoniumsalzes oder durch wiederholtes Erhitzen mit Wasser und Thierkohle. Die reine Säure krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in weifsen Blättchen, die bei 91 bis 92° schmelzen. Sie siedet bei 15 mm Druck unzersetzt bei 211°, unter Atmosphärendruck zersetzt sie sich zum Theil in Anhydrid und Wasser. Die specifische Drehung in 2 proc. Lösung ist $[\alpha]_D = +8,4^0$ (Manasse und Rupe). Ihre Ester sind nach bekannten Methoden leicht zu erhalten. Der *Dimethylester*, $C_9H_{16}O_4$, ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Fruchtgeruch vom Siedep. 134 bis 135° (40 mm), der Dichte $d^{18^0} = 1,008$ und der specifischen Drehung $[\alpha]_D = +0,6^0$. Der *Diäthylester*, $C_{11}H_{20}O_4$, schon von Semmler dargestellt, siedet bei 127 (10 mm) bezw. 168 bis 170° (50 mm). Seine Dichte ist $d^{18} = 0,998$, die specifische Drehung $[\alpha]_D = -0,9^0$, in etwa 6 proc. Benzollösung $[\alpha]_D = -1,0$. Das Verhältnifs zwischen den Drehungen der freien Säure und ihrer Ester, insbesondere der Wechsel des Vorzeichens bei letzteren läfst sich nach dem Asymmetriegesetz von Guye nicht erklären. Verfasser ist geneigt, die Ursache der Abweichungen in dem Einflusse der Lösungsmittel zu suchen, und weist darauf hin, dafs die Aenderung der specifischen Drehung durch ein Lösungsmittel parallel geht mit der Abweichung vom richtigen Molekulargewicht, welches bei der kryoskopischen Methode für dasselbe Lösungsmittel eintritt. So zeigt z. B. der (flüssige) Dicaproylweinsäure-Dipropylester (Molekulargew. 430) die Drehung + 2,2°, in Methylenbromidlösung die Drehung + 2,4° und das Molekulargewicht 424, in Benzollösung dagegen die Drehung — 4,3° und das Molekulargew. 345. Weitere Schlüsse können erst auf Grund erweiterter Bestimmungen gezogen werden. *S.*

Richard Willstätter. Zur Kenntnifs der Bildung von Kohlenstoffringen. I. Ueberführung von Pimelinsäure in Cyklopentendicarbonsäure [1]. — Pimelinsäurediäthylester (Siedep. 192 bis 194° bei 100 mm) wird durch 20 stündige Einwirkung von überschüssigem Brom nach der Methode Volhard's unter Ab-

[1]) Ber. 28, 655—665.

spaltung von Bromäthyl glatt in das Bromid der $\alpha_1\alpha_2$-*Dibrompimelinsäure* übergeführt. Beim Zersetzen mit Wasser wird daraus die freie, bei 140 bis 142° schmelzende Säure, beim Eintragen in absoluten Alkohol der bei 224° unter 28 mm Druck destillirende Diäthylester der gebromten Säure erhalten. Derselbe wird durch die berechnete Menge Natriumäthylat leicht in den Δ_1-*Cyklopentendicarbonester* übergeführt. Die Neigung zur Bildung des Kohlenstofffünfringes ist so grofs, dafs es nicht gelingt, den gebromten Säureester durch Einwirkung von Dinatriummalonester zum Cyklohexanderivat zu schliefsen, vielmehr entsteht auch unter diesen Versuchsbedingungen in einer Ausbeute bis zu 80 Proc. der Cyklopentenabkömmling. Die Δ_1-*Cyklopentendicarbonsäure* (Schmelzp. 178°) ist durch das schwer lösliche, gut krystallisirende, primäre *Silbersalz* charakterisirt; ihr *Anhydrid*, mit Methylchlorid erhalten, ist ölig. Sie addirt 2 At. Brom und wird durch schmelzendes Kali in guter Ausbeute in *Adipinsäure* verwandelt.

$$\underset{\text{Cyklopentendicarbonsäure}}{C_5H_6(COOK)_2} + KOH + H_2O = \underset{\text{Adipinsäure.}}{C_4H_8(COOK)_2} + HCOOK$$

Unter denselben Bedingungen, unter welchen die Dibrompimelinsäure glatt in das Cyklopentenderivat übergeht, liefert das nächst höhere Homologe, die *Dibromkorksäure*, keine cyklische Säure, sondern lediglich Dioxy- bezw. Diäthoxykorksäure. *Dd.*

F. Stanley Kipping. Stereoisomere $\alpha\alpha'$-Dimethylpimelinsäuren [1]. — Die Abhandlung enthält eine ausführliche Darlegung des bereits in der vorläufigen Mittheilung [2] Berichteten. Aus derselben sei hier nur das Folgende entnommen. Das *Anilid der para-Säure* schmilzt bei 183 bis 184°, nach dem Erstarren aber erst wieder bei 187 bis 188°, was auf eine zweite krystallisirte Form hindeutet; es krystallisirt aus Essigster und Aceton in langen, weifsen, flachen Prismen oder Nadeln, ist nur mäfsig löslich in kaltem Essigester und Alkohol, leicht in heifsem Alkohol und Essigsäure, in verdünntem Alkohol viel weniger als das der anti-Säure. Dieses (Schmelzp. 154 bis 155°) krystallisirt aus kaltem, verdünntem Alkohol in sehr charakteristischen, birnförmigen, aus äufserst feinen Nadeln zusammengesetzten Massen. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Essigester, Benzol, weniger in Aether, fast unlöslich in kaltem Petroleumäther. Aufser diesen beiden Aniliden wurde noch eine dritte, bei 130 bis 135° schmelzende Verbindung beobachtet, die für das mit einer unbekannten Verunreinigung behaftete Anilid vom Schmelzp. 154 bis 155° gehalten

[1] Chem. Soc. J. 67, 139—155. — [2] JB. f. 1894, S. 962.

wird. Die Verwandlung des Anilids in die Säuren geschah durch Erhitzen ihrer Lösungen in wenig heifsem, verdünntem Methylalkohol mit concentrirter Salzsäure, bis Wasser keine Trübung mehr hervorbrachte, wozu etwa 20 Stunden nöthig waren. Die stereoisomeren Dimethylpimelinsäuren haben beide grofse Neigung, flüssig zu bleiben, besonders die anti-Säure. Sie besitzen dieselbe Dissociationsconstante; J. Walker fand für die para-Säure (Schmelzp. 81 bis 81,5°) $K = 0,00344$, für die anti-Säure (Schmelzp. 76 bis 76,5°) $K = 0,00343$. *Löslichkeit.* 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,15 bis 1,19 Thle. para-Säure, dagegen 2,206 Thle. anti-Säure (Perkin und Prentice fanden für ihre Säure vom Schmelzp. 74 bis 76° 2,19 Thle. auf 100 Thle. Wasser von 13,5°). Besonders wichtig ist bei der sonstigen Aehnlichkeit der beiden Säuren ihre verschiedene, von William J. Pope[1]) untersuchte *Krystallform.* Freilich schwanken die Winkelmessungen innerhalb sehr weiter Grenzen wegen Rundung der Flächen. Die *para-Dimethylpimelinsäure* krystallisirt aus Wasser in kleinen, weifsen Prismen, deren Undurchsichtigkeit durch farnkrautähnliche Einschlüsse bewirkt wird, mit den Flächen $c = (001)$, $m = (110)$ seltener und ganz schmal, $a = (100)$; durch Sublimation (mitunter auch aus wässeriger Lösung) in nach der c-Axe gestreckten Tafeln, anscheinend aus c, $o = (111)$ und $p = (\bar{1}11)$ gebildet. Im Exsiccator wurden kleine, rhomboëderähnliche, aus c und m (bisweilen auch a und o) gebildete Krystalle erhalten. Krystallsystem: Monoklin. $a : b : c = 1,263 : 1 : 1,062$; $\beta = 43^\circ 23'$. Winkel $m : m = 80^\circ 6'$ bis $83^\circ 50'$ (Mittel $81^\circ 53'$), $m : c = 54^\circ 48'$ bis $58^\circ 24'$ (Mittel $56^\circ 42'$). Auf den tafelförmigen Krystallen halbiren die Auslöschungsrichtungen die Winkel und eine optische Axe tritt beinahe senkrecht zu c und in der Ebene b (010) gelegen aus. Doppelbrechung und Dispersion schwach. Brechungsindex etwa gleich dem des Cederholzöles. Keine Spaltbarkeit. Die auf dem Objectträger geschmolzene Säure krystallisirt leicht von verschiedenen Centren aus. Die Masse ist durchsichtig und zeigt zuweilen eine optische Axe. Längs den Berührunglinien der zahlreichen Individuen feine Bläschen (sehr charakteristisch). Die *anti-Dimethylpimelinsäure* krystallisirt aus Wasser in winzigen Nädelchen, gebildet aus $m = (110)$ und dem stets nur an einem Ende ausgebildeten $r = (101)$, welche den Krystallen ein meifselartiges Aussehen verleihen und wegen Krümmung der Flächen in einer runden Schneide endigen. Die

---

[1]) Besonders mitgetheilt in Zeitschr. Kryst. 24, 533—536; kürzer in Chem. News 71, 73.

Flächen sind angeätzt und sehr schwierig meſsbar. System rhombisch $a:b:c = 0,8207:1:2,862$. Winkel $m:m = 75^0\,20'$ bis $81^0\,37'$ (Mittel $78^0\,40'$), $r:r = 143^0\,16'$ bis $152^0\,31'$ (Mittel $148^0\,0'$). Durch *r* erkennt man die wohl ausgebildete Interferenzfigur eines rhombischen Krystalls mit groſsem Axenwinkel. Axe *a* ist spitze Bisectrix, die Ebene der optischen Axen ist parallel *b* (010). Doppelbrechung positiv, mäſsig stark, ebenso die Dispersion. Die auf dem Objectträger geschmolzene Substanz erstarrt leicht von einem Mittelpunkte aus, doch sind hierbei keine Bläschen zu erkennen. Die spitze Mittellinie steht senkrecht zur Glasfläche, so daſs das Axenbild überall zu sehen ist. Die Säure sublimirt in Rosetten oder undeutlichen Blättchen, welche stets die charakteristische Interferenzfigur zeigen. *S.*

N. Zelinsky und A. Reformatsky. Ueber Trimethylpimelinsäure und einige ihrer Umwandlungsproducte [1]. — Durch langsames Einflieſsen einer kalten Lösung von 11,2 g Natrium in 150 g absolutem Alkohol in ein Gemisch von 63 g α-Cyanpropionsäureester und 54 g Methyltrimethylenbromid [2], Verdampfen des Alkohols, Zusatz von Wasser und Ausziehen mit Aether wird *Trimethyldicyanpimelinsäureester* (35 g) als ölige Flüssigkeit vom Siedep. 232 bis 233 (20 mm) gewonnen:

```
      CN          CH3                   CN
      |           |                     |
CH3—C—Na  +  Br—CH—CH2—CH2Br  +  Na—C—CH3
      |                                 |
      COOC2H5                           COOC2H5
                        CN  CH3              CN
                        |   |                |
               = CH3—C——CH—CH2—CH2—C—CH3  +  2NaBr.
                        |                    |
                        COOC2H5              COOC2H5
```

Durch Lösen desselben im gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung und anderthalb- bis zweistündiges Erhitzen über freiem Feuer entsteht *Trimethylpimelinsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$ (10 g), die sich als dickes, bei 213 bis 215° (15 mm) siedendes Oel abscheidet. Sie liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Kalkhydrat ein bei 190 bis 191° siedendes Keton von erfrischendem, pfefferminzartigem Geruch und der Dichte $d_{4^0}^{18^0} = 0,9129$, das nach seiner Bildung gemäſs der Gleichung:

---

[1] Ber. 28, 2943—2945. — [2] Dargestellt nach Demjanow, Ber. 28, 21; dieser JB., S. 961.

$$\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle }{CH_3{-}CH}}{-}\overset{\displaystyle CH_3}{CH}{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle CH_3}{CH}} = CO_2 + H_2O + \begin{array}{c} \quad CH_2 \quad \\ CH_3{-}CH \qquad CH_2 \\ CH_3{-}CH \qquad CH{-}CH_3 \\ \quad CO \quad \end{array}$$

als *Trimethylhexamethylenketon* aufgefafst werden kann. Bei der Reduction mit Natrium giebt es in fast theoretischer Menge *Trimethylhexamethylenalkohol*, $C_9H_{18}O$, eine nach Menthol riechende Flüssigkeit vom Siedep. 193 bis 195° (747 mm) und dem specifischen Gew. $d^{17^0}_{4^0} = 0,9119$. *S.*

Ad. Claus. Zur Geschichte der Dibromsebacinsäuren [1]). — M. Weger [2]) hat aus Dibromsebacinsäure, die nach dem Hell-Volhard'schen Verfahren dargestellt war, eine Oxysäure erhalten, die von der von Claus und Steinkauler [3]) erhaltenen Säure wesentlich abwich. Claus weist nach, dafs die Ursache dieser Differenz auf der Verschiedenheit der angewendeten Dibromsebacinsäure beruht. Seine Säure war durch Erhitzen von Sebacinsäure mit Brom auf 160 bis 170° gewonnen. Eine Wiederholung der Versuche ergab wieder die bei 143° schmelzende *Oxysebacinsäure*, $C_{10}H_{15}(OH)O_4$. Auch giebt seine Säure einen in glasglänzenden Täfelchen krystallisirenden *Methylester* vom Schmelzp. 50°, nicht aber die mittelst Bromphosphor dargestellte Dibromsäure. *S.*

Ungesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

E. Jünger und A. Klages. Zur Kenntnifs der Lithofellinsäure [4]). — Die Säure wurde durch Lösen eines fast ganz aus *Lithofellinsäure* bestehenden Gallensteines in Methylalkohol und Zusatz von Petroläther gewonnen. Durch Lösen in Alkali und Zusatz von Chlorbaryum befreit man sie von etwas *Lithobilinsäure*; das Filtrat wird durch Salzsäure gefällt, der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen festen Krystallkrusten schmelzen bei 199° und besitzen (bei 150° getr.) die Wöhler'sche Formel $C_{20}H_{36}O_4$. Das Natriumsalz wird durch concentrirtes Alkali ölig abgeschieden. Die Säure gab die von Roster [5]) beschriebene Reaction (rothviolette Färbung mit concentrirter Salzsäure) *nicht*, aber die Pettenkofer'sche Gallenreaction. Wird die alkoholische Lösung ihres Baryumsalzes [6]) mit Barytwasser mehrere

[1]) J. pr. Chem. [2] 51, 335—338. — [2]) JB. f. 1894, S. 965. — [3]) JB. f. 1887, S. 1842. — [4]) Ber. 28, 3045—3049. — [5]) JB. f. 1879, S. 991. — [6]) Vom Schmelzp. 185 bis 186°; vergl. Grattarola, JB. f. 1880, S. 831.

Stunden unter Rückflufs gekocht, der Alkohol verdampft und mit Salzsäure angesäuert, so wird eine bei 152° schmelzende *Säure*, $C_{18}H_{30}O_3$, erhalten, die aus verdünntem Alkohol in matt-perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt. Sie giebt (in Alkohol) keine Färbung mit Eisenchlorid, eine fleischrothe mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure. Nach ihrem Verhalten gegen Brom (in Eisessig) und Kaliumpermanganat ist sie eine ungesättigte Säure, sie könnte daher unter Abspaltung von H und OC_2H_5 von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen entstanden sein[1]). Ein anderes Derivat, das *Lithofellolacton*, $C_{20}H_{34}O_3$, wurde durch dreistündiges Erhitzen von 2 g Lithofellinsäure mit 30 g absolutem Alkohol und 3 Tropfen concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade unter Rückflufs erhalten. Nach dem Verdunsten des Alkohols im Vacuum hinterbleibt es als zähes, hellgelbes, in Wasser und Alkali unlösliches, in den organischen Medien lösliches Oel. Durch Destillation unter 16 mm Druck (Siedep. 245 bis 248°) gereinigt, ist es farblos, vom spec. Gew. $d^{17,5^0} = 1,044$ und Brechungsindex $n_D^{17,5^0} = 1,50874$, woraus sich die Molekularrefraction $M = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ Mol.-Gew. = 91,99 berechnet (die Formel $C_{20}H_{34}O_3$ führt nach den Conradi'schen Zahlen zu 91,7). Die verdünnt alkoholische Lösung giebt beim Kochen mit Barytwasser die obige Säure $C_{18}H_{30}O_3$. Mit Alkohol und Salzsäure scheint letztere dasselbe Lithofellolacton zu liefern. Die Verfasser schliefsen hieraus, dafs die Säure $C_{18}H_{30}O_3$ eine Monocarbonsäure mit einem Keto- oder Hydroxylsauerstoff sei, Lithofellinsäure aufserdem OC_2H_5 enthalte. *S.*

Arthur Michael. Untersuchungen über Alloisomerie[2]). — Die von Johannes Wislicenus[3]) auf die Verhältnisse der ungesättigten organischen Verbindungen angewandte van't Hoff'sche Hypothese ist die Ursache geworden, dafs die einfachen Gesetze, die zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften der alloisomerischen, ungesättigten Verbindungen obwalten, verkannt wurden. Die Classification der ungesättigten Verbindungen nach stereochemischen Principien ist nicht richtig. Insbesondere sind die aus der Anhydridbildung abgeleiteten Configurationen der zweibasischen ungesättigten Halogensäuren denen gerade entgegengesetzt, die sich aus den Halogenwasserstoff-, Dihalogen-

---

[1]) Mangel an Material verhinderte bis jetzt den directen Nachweis der Alkoholabspaltung. — [2]) J. pr. Chem. [2] 52, 289—325. — [3]) Ueber die räumliche Anordnung der Atome, Leipzig 1887.

und Kohlendioxydabspaltungen ergeben. *Bemerkungen über die Ausführung von Bromadditionen.* Beim Stehenlassen der Substanz in einer Atmosphäre von Brom bis zur berechneten Gewichtszunahme erhält man meistens verunreinigtes Additionsproduct. Die später angewandte Methode, die Substanz in ein vom Halogen schwer angreifbares Lösungsmittel aufzunehmen und die Addition in zugeschmolzenen Röhren bei höherer Temperatur zu vollziehen, kann nach zwei Richtungen mit Vortheil modificirt werden. Ist das Ausgangsproduct nicht leicht löslich, so soll man lieber ein Lösungsmittel des Additionsproductes anwenden, so dafs man bei anfänglicher geringer Auflösung der Componenten und langsam fortschreitender Reaction allmählich eine Lösung des Additionsproductes erhält. Ferner ist es ein Irrthum, die Addition, sofern dieselbe sich nicht im zerstreuten Tageslichte vollzieht, bei erhöhter Temperatur vorzunehmen, da in fast allen Fällen dieselbe durch Sonnenbestrahlung gelingt, wodurch man reineres Product gewinnt. Es folgt genaue Beschreibung der Anwendung dieser Principien auf die Darstellung von *α-β-Dibrombuttersäure*, *Zimmtsäuredibromid*, *Isodibrombernsteinsäureanhydrid* und des bisher unbekannten *Citradibrombrenzweinsäureanhydrids*, das sich beim Erwärmen unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzt. Bei einem Stoffe dagegen, wie *Fumarsäure*, die, allein mit Brom erhitzt, das Halogen nicht addirt, und deren Schwerlöslichkeit der Addition in Lösung im Wege steht, gestalten sich die Verhältnisse schwieriger. Das Kekulé'sche und das Baeyer'sche Verfahren zur Darstellung von *Dibrombernsteinsäure* sind beide nicht sehr brauchbar. Verfasser beschreibt zwei zu besserem Erfolge führende Methoden, indem einmal Fumarsäure im geschlossenen Gefäfs sechs bis acht Stunden lang mit überschüssigem Brom und *Eisessig* im Wasserbade erhitzt, andererseits *Fumarylchlorid* mit Brom in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. *Darstellung und Vergleich von Brommaleïn- und Bromfumarsäure verschiedenen Ursprungs.* Die Darstellnng der *Brommaleïnsäure* nach Fittig und Petri, nach Kekulé und nach Anschütz, sowie nach einer neuen, vom Verfasser beschriebenen Methode, deren bessere Wirkung auf dem Erhitzen der Dibrombernsteinsäure mit Wasser unter vermindertem Druck beruht, führen zu *demselben* einheitlichen Product vom Schmelzp. 136 bis 138°. Die nach den angeführten Darstellungsweisen erhaltenen Brommaleïnsäuren zeigen keinen Unterschied in Betreff der *Silbersalze.* Auch gegen *Blei*nitrat verhalten sie sich in wässeriger Lösung gleich. Die nach Fittig und Petri, Anschütz und

einer eigenen Methode dargestellten Präparate von *Bromfumarsäure* erwiesen sich als identisch. Die *Paramaleïnsäure* von Kekulé ist ebenfalls mit Bromfumarsäure identisch. Die auf verschiedene Weisen erhaltenen Bromfumarsäuren zeigen keinen Unterschied in ihrem Verhalten gegen Silbernitrat, auch nicht in der Beständigkeit der *Silbersalze* und in ihrem Verhalten gegen *Blei*acetat. Bei der Zersetzung der Dibrombernsteinsäure mit Wasser bilden sich neben der als Hauptproduct auftretenden Brommaleïnsäure ca. 2 bis 3 Proc. Bromfumarsäure. *Ueber die relative Halogenwasserstoffabspaltung bei den Monohalogenfumar- und -maleïnsäuren.* Nach den allgemein angenommenen Configurationen der Brommaleïn- und Bromfumarsäure:

```
Br—C—COOH          COOH—C—Br
   ||                   ||
 H—C—COOH             H—C—COOH
```

sollte Bromwasserstoff aus der ersten leichter abgespalten werden, als aus der zweiten. Wislicenus[1]) nahm dies bei den entsprechenden *β-Chlorcrotonsäuren* als selbstverständlich an. Die Hypothese steht aber mit einem vom Verfasser[2]) früher aufgestellten Satze im Widerspruch, wonach die höher schmelzende, von zwei alloisomeren Halogensäuren leichter Halogenwasserstoff abspalten sollte, als die niedriger schmelzende Verbindung. Aufserdem entsteht, entgegen der stereochemischen Auffassung der Reaction, bei der Addition von Bromwasserstoff zu Acetylendicarbonsäure Bromfumarsäure und dasselbe Verhältnifs wurde bei den β-Chlorcrotonsäuren beobachtet. Die eingehende, durch genaue Messungen gestützte Untersuchung der Vorgänge führte zu folgendem Resultat: Bei der Brom- wie bei der Chlormaleïnsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur die Halogenwasserstoffabspaltung ungefähr proportional der Zeit, ein Verhältnifs, das bei längerem Stehen, wegen gröfserer Verdünnung des Alkalis, jedenfalls nicht bestehen würde. Sehr bemerkbar macht sich dieser Einflufs bei der Bromfumarsäure, da nach 24 Stunden in der Kälte 86 bis 89 Proc. der theoretischen Menge HBr, nach 48 Stunden nur noch 4 bis 7 Proc. abgespalten werden und die Reaction erst nach etwa 96 Stunden ganz vollendet ist. Die Halogenwasserstoffabspaltung geht bedeutend leichter bei den Brom- als bei den Chlorsäuren vor sich, und zwar ist nach 48 Stunden bei 10° das Verhältnifs etwa zehnmal gröfser bei der Brommaleïnsäure und etwa zweimal so grofs bei der Brom-

[1]) Ann. Chem. 248, 351; JB. f. 1888, S. 1773 ff. — [2]) J. pr. Chem. [2] 38, 5; JB. f. 1888, S. 1781 f.

fumarsäure; im letzteren Fall ist das so viel kleinere Verhältnifs jedenfalls durch die Alkaliabschwächung theilweise verursacht; nach kürzerer Zeit wäre es wohl bedeutend gröfser. Diese Thatsache ist auch der Grund, dafs bei den Bromsäuren das relative Verhältnifs geringer ist, als bei den Chlorsäuren, denn schon nach 24 Stunden ist zweimal so viel Bromfumarsäure zerlegt, als nach 48 Stunden Chlorfumarsäure; aber trotzdem ist nach 24 Stunden aus der *Bromfumarsäure etwa 18 mal mehr HBr ausgetreten, als bei der Brommaleïnsäure.* Ein richtigeres Bild von der relativen Leichtigkeit der Abspaltung wäre offenbar nur dann zu erhalten, wenn man in beiden Fällen, nach kurzem Zeitverlauf, durch Alkalizusatz einen gleichen Ueberschufs desselben einhalten könnte. *Relative Kohlendioxydabspaltung aus den Silbersalzen der Brommaleïn- und -fumarsäure*: Nach der von Wislicenus hervorgehobenen stereochemischen Erklärung der Kohlendioxydabspaltung aus den Salzen gewisser β-Halogensäuren sollte die Zerlegung nur dann stattfinden, wenn Metall und Halogen „plansymmetrisch" zu einander stehen. Auch dieser Satz ist irrig. Zur Prüfung der Frage wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, indem die Silbersalze, die sich in Folge ihrer leichteren Zersetzlichkeit besonders zu eignen schienen, in wässeriger Lösung auf 100° erhitzt und die in bestimmten Zeiträumen entwichene CO_2 in KOH aufgefangen und gewogen wurde. Aus den erhaltenen Zahlen geht hervor, dafs die Kohlendioxydabspaltung bei bromfumarsaurem Silber bis zu zehnstündigem Erhitzen nahezu verhältnifsmäfsig der Zeitdauer ist, während bei demselben Salze der Brommaleïnsäure die Geschwindigkeit der Zersetzung schnell mit der Zeit abnimmt; allerdings ist in letzterem Fall nach zwei Stunden schon eine gröfsere Menge Kohlendioxyd entstanden, als in ersterem Falle nach zehnstündigem Erhitzen. Unter Berücksichtigung aller Verhältnisse und Nebenerscheinungen kann man annehmen, dafs das *brommaleïnsaure Silber etwa 4,3 mal leichter Kohlendioxyd abgiebt, als das bromfumarsaure Salz.* Hierin liegt zu gleicher Zeit der Beweis, dafs die Kohlendioxydabspaltung eine directe Folge der Bildung des Bromsilbers ist, und nicht, wie man vielleicht meinen könnte, dafs zunächst HBr unter Bildung von acetylendicarbonsaurem Silber entsteht, welches Salz unter CO_2-Abgabe sich weiter zersetzt. In dem Fall hätte man wegen des ungleich gröfseren Zerfalls der Bromfumarsäure das Verhältnifs gerade umgekehrt erwarten sollen. Beim Zerfallen von Brommaleïnsäure unter Bildung von 1 Mol. CO_2 sollten 22,56 Proc. des Gases ent-

stehen, und dieses Verhältnifs wird schon vor 18stündigem Erhitzen erreicht, während bei der Bromfumarsäure nach selbst 40stündigem Erhitzen nur 21,6 Proc. CO_2 entstanden waren. Bei der Brommaleïnsäure gehen bei längerem Erhitzen immer weitere Mengen CO_2 fort, so dafs die Reaction keineswegs mit der Bildung von propiolsaurem Silber stehen bleibt; es gelang auch nicht, die Entstehung von Propiolsäure nachzuweisen. Dagegen wurde durch den Versuch nachgewiesen, dafs propiolsaures Silber sich in CO_2 und Acetylen zersetzt. Die Bildung von freiem Acetylen und von Acetylensilber wurde bei der Zersetzung des brommaleïn- wie des bromfumarsauren Silbers beobachtet. *Relative Leichtigkeit der Kohlendioxydabspaltung aus den Silbersalzen der Bromcitracon- und Brommesaconsäure.* Nach der stereochemischen Auffassung der Configurationen von bromcitracon- und brommesaconsaurem Silber:

$$\begin{array}{c} CH_3-C-COOAg \\ \| \\ Br-C-COOAg \end{array} \qquad \begin{array}{c} COOAg-C-CH_3 \\ \| \\ Br-C-COOAg \end{array}$$

sollte das zweite Salz leichter CO_2 abgeben, als das erste Salz. Durch die (durch Erhitzen auf 105°) ausgeführten Versuche wurde festgestellt, dafs die Wislicenus'sche Annahme bei den Bromcitra- und Brommesaconsäuren ebenso wenig eine Bestätigung findet, wie bei der Brommalëin- und Bromfumarsäure. Nach 34 Stunden waren aus brommesaconsaurem Silber 11,13 Proc., aus bromcitraconsaurem Silber 16,89 Proc. CO_2 abgespalten. Auch in diesem Falle bleibt die Reaction nicht mit der Bildung des tetrolsauren Silbers stehen, sondern, wie es vorauszusehen war, zerfällt dieses Salz weiter in CO_2 und Allylensilber. Durch Behandeln der Niederschläge mit HCl wurde in beiden Fällen das gleiche Allylen gewonnen. Während des Erhitzens entwich in kleiner Menge freies Allylen. *Reduction von Brommalëin- und Bromcitraconsäure in saurer Lösung.* Nach Fittig und Petri [1]) wird Brommaleïnsäure durch Natriumamalgam nicht zu Malëin-, sondern zu Fumarsäure reducirt. Verfasser [2]) fand, dafs die beiden α-Bromzimmtsäuren bei der Reduction mittelst Zink und Essigsäure die gewöhnliche Zimmtsäure und [in Gemeinschaft mit Pendleton [3])], dafs Chlorisocrotonsäure hauptsächlich und Bromisocrotonsäure nur feste Crotonsäure als Reductionsproduct liefern. Da Maleïnsäure durch Alkalien in Fumarsäure überführbar ist, schien es von Interesse, die Reduction nicht in

[1]) Ann. Chem. 195, 65. — [2]) J. pr. Chem. [2] 35, 357; 38, 17; JB. f. 1887, S. 1679; f. 1888, S. 1781. — [3]) J. pr. Chem. [2] 38, 3; JB. f. 1888, S. 1781.

alkalischer Lösung vorzunehmen. Dies kann in wässeriger Lösung mittelst Zink erreicht werden. Der Versuch ergab auch hier die Bildung von Fumarsäure. Bei der in gleicher Weise vorgenommenen Reduction der Bromcitraconsäure wurde Mesaconsäure erhalten. Es läſst sich also der Satz aufstellen: *Die α-, sowie Allo-α-Halogenderivate einer $\alpha\beta$-ungesättigten Fettsäure liefern bei der Ersetzung von Halogen durch Wasserstoff gänzlich, oder zum gröſsten Theil, die gleiche Säure und zwar die höher schmelzende, fumaroide Modification. Entbromung von Isodibrombernstein- und Citradibrombrenzweinsäure.* Die experimentelle Prüfung hat die Hinfälligkeit der Wislicenus'schen Annahme gezeigt, daſs die Halogenentziehung aus $\alpha\beta$-Dibromderivaten nur bei solchen Configurationen stattfinden sollte, worin die Halogene zu einander „plansymmetrisch" stehen und daſs dabei das entsprechende Stereomere gebildet wird. Denn Dibromfumaräthylester wurde glatt in Acetylendicarbonsäureester, Isodibrombernstein- in Fumarsäureester und Citradibrombrenzweinsäureester in Mesaconsäureester übergeführt. Versuche über Halogenentziehung bei Isodibrombernstein- und Citradibrombrenzweinsäure erscheinen, da sie mit Kaliumjodid ausgeführt sind, nicht mehr ganz einwandfrei, seitdem bekannt ist, daſs Maleïnsäure durch Jod leicht in Fumarsäure verwandelt wird. Die Reaction wurde deshalb mittelst Zink ausgeführt mit dem Erfolg, daſs Fumarsäure bezw. Mesaconsäure, aber keine Spur von Maleïnsäure bezw. Citraconsäure nachgewiesen werden konnte. Es kann also folgende Regel aufgestellt werden: *Bei der Halogenentziehung aus den beiden Modificationen einer gesättigten $\alpha\beta$-Dihalogensäure, sowie deren Ester, entsteht allein oder zum allergröſsten Theil, stets die am höchsten schmelzende, fumaroide Modification der entsprechenden ungesättigten Säure resp. deren Ester. Ueber die directe Bildung von Chlorfumarsäure aus Salzsäure und Acetylendicarbonsäure.* Durch Versuche wurde festgestellt, daſs durch Vereinigung von Salzsäure und Acetylendicarbonsäure die gewöhnliche Chlorfumarsäure entsteht. Die bekannten Fälle der Addition von Halogenwasserstoff zu Acetylenderivaten lassen sich in folgender allgemeinen Regel zusammenfassen: *Halogenwasserstoffe addiren sich zu Körpern von der Constitution $X-\overset{\text{I}}{C}-\overset{\text{I}}{C}-Y$ derart, daſs das Halogen an den nach dem positiv-negativen Gesetz relativ positivsten, ungesättigten Kohlenstoff geht; hierbei bildet sich, bei einmaliger Addition, gänzlich oder der Hauptsache nach direct die höher schmelzende, fumaroide Modification der möglichen Additionsproducte.* (X und Y bedeuten die nämlichen oder gemischten organischen Radicale, indessen ist

die Gültigkeit dieser Regel für den Fall, dafs X sowie Y positive Radicale sind, nicht streng bewiesen.) *Ueberführung von Maleïnsäure in Fumarsäure und von Isodibrombernsteinsäure in Dibrombernsteinsäure.* Wislicenus versucht die Umwandlung von maleïnoiden in fumaroide Säuren mittelst Mineralsäuren durch Annahme einer Addition, Herstellung der bevorzugten Configuration und nunmehrige Abspaltung der Mineralsäure zu erklären. Zu den bisherigen Beweisen gegen diese Auffassung kommen zwei neue. Es wurde durch Versuche festgestellt, dafs Maleïnsäure durch Kaliumsulfocyanat quantitativ in Fumarsäure überführt wird. Anderseits lagert sich Isodibrombernsteinsäure, mit Bromwasserstoff im Rohr auf 100° erhitzt, nahezu quantitativ in Dibrombernsteinsäure um. *Kn.*

A. Michael und G. Tissot. Chlormaleïnsäure aus Dichlorbernsteinsäure u. s. w.[1]). — Dichlorbernsteinsäure liefert bei der Salzsäureabspaltung nicht Chlormaleïnsäure, sondern Chlorfumarsäure. Dagegen läfst sich Chlormaleïnsäure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid im Rohr bei 140 bis 150° aus Dichlorbernsteinsäure darstellen. Das Anhydrid derselben entsteht auch bei der trockenen Destillation der beiden $\alpha\beta$-Dichlorbernsteinsäuren. Die Chlormaleïnsäure läfst sich durch Natriumamalgam und durch Zink in wässeriger Lösung zu Fumarsäure reduciren. *Bildung von Chlormaleïnsäure aus dichlorbernsteinsaurem Natrium.* Durch Kochen einer wässerigen Lösung von dibrombernsteinsaurem Natrium hat Kekulé ein Salz erhalten, das er für bromäpfelsaures Natrium hielt. Bei analoger Behandlung von dichlorbernsteinsaurem Natrium wurde dagegen Chlormaleïnsäure erhalten, ein Umstand, der dadurch an Bedeutung gewinnt, als er wahrscheinlich macht, dafs die bei der Einwirkung von Alkalien auf Dichlorbernsteinsäure entstehende Chlorfumarsäure secundär aus intermediär gebildeter Chlormaleïnsäure entsteht. *Ueberführung von Dichlorbernsteinsäure in Weinsäure.* Analog der Umwandlung der Dibrombernsteinsäure entsteht auch beim Erhitzen des Silbersalzes der Dichlorbernsteinsäure mit Wasser und in besserer Ausbeute Traubensäure neben inactiver Weinsäure entgegen der van't Hoff'schen Hypothese. *Darstellung und Eigenschaften der Brommesaconsäure.* Während Isodibrombernsteinsäure durch Kochen mit Wasser glatt in Bromfumarsäure zersetzt wird, ist diese Reaction bei seinem nächsten Homologen nicht anwendbar, da dieselbe dabei Bommethacrylsäure liefert; die Abspaltung von Brom-

[1]) J. pr. Chem. [2] 52, 331—343.

wasserstoff geht aber glatt bei Anwendung von Kali vor sich und entsprechend der Erwartung wird Brommesaconsäure gebildet. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol, Essigsäure und Essigäther leicht löslich, schmilzt bei 217 bis 218° und sublimirt etwas unter dieser Temperatur. Einige ihrer Salze werden beschrieben. *Verhalten der Mesadichlorbrenztraubensäure gegen Wasser.* Beim Erhitzen einer Lösung von Mesadichlorbrenztraubensäure werden dieselben Producte gebildet, wie bei analoger Behandlung der Citradichlorbrenzweinsäure, nämlich Chlormethacrylsäure, Chlorcitraconsäureanhydrid und Chlorcitramalsäure. Verfasser nimmt an, dafs die Chlorcitramalsäure eigentlich eine Chlormesamalsäure ist. *Verhalten von Citradichlorbrenzweinsäure gegen Barythydrat.* Beim Kochen einer Lösung der Säure mit einer Lösung von krystallwasserhaltigem Barythydrat wurde als Hauptproduct *Chlormesaconsäure* erhalten. Verfasser schliefsen aus diesem Ergebnifs, dafs die sogenannte Oxycitraconsäure nicht aus Citradichlorbrenzweinsäure gebildet wird. *Addition von Chlor zu Xeronsäureanhydrid.* Das Xeronsäureanhydrid wurde als ein Tetramethylenderivat aufgefafst, da es sich gegen Brom ganz passiv verhielt. Da aber das Dimethylmaleïnsäureanhydrid, welches sich ebenfalls nicht mit Brom verbindet, Chlor aufnimmt, war die Chloraddition zu Xeronsäureanhydrid vorauszusehen, was durch den Versuch bestätigt wurde. Die Analyse des gebildeten Productes läfst auf *Dichlordiäthylbernsteinsäureanhydrid*

$$\begin{array}{l} C_2H_5-CCl-CO \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\;\; \rangle O \\ C_2H_5-CCl-CO \end{array}$$

schliefsen. Dasselbe wurde in sein Hydrat übergeführt. *Verhalten der Aconitsäure und deren Aether gegen Halogene.* Aus Aconitsäure und Brom konnte kein Additionsproduct erhalten werden. Dagegen lieferte die Einwirkung von Brom auf Aconitsäureäthylester $\alpha\beta$-Dibromtricarballylsäureäthylester, der nicht verseift werden konnte. Der Ester wurde mit Zink entbromt. Die Verseifung des halogenfreien Products lieferte Aconitsäure. — Aconitsäurechlorid addirt Chlor mit Leichtigkeit. Aus dem Reactionsproduct konnte jedoch aufser Aconitsäure keine einheitliche Substanz isolirt werden. *Kn.*

A. Michael. Ueber die Gesetze der Alloisomerie und Anwendung derselben zur Classificirung ungesättigter organischer Verbindungen[1]). — Aus dem vorliegenden experimentellen Material werden folgende Regeln abgeleitet, die es ermöglichen sollen,

[1]) J. pr. Chem. [2] 52, 344—372.

alle bekannten ungesättigten alloisomerischen Verbindungen in maleïnoide und fumaroide Gruppen natürlich einzutheilen: 1. Wenn zwei ungesättigte Monohalogensäuren aus einer gesättigten $\alpha\beta$-Dihalogensäure entstehen, so sind dieselben alloisomerische α-Derivate. 2. Die maleïnoiden Modificationen von ungesättigten Verbindungen sind leichter löslich, niedriger schmelzend und leichter flüchtig, als die entsprechenden fumaroiden Modificationen. 3. Die niedriger schmelzende, von zwei halogenfreien, alloisomerischen, ungesättigten Säuren geht beim Erhitzen mit Wasser, sowie vermittelst Mineralsäuren und Halogenen, in die höher schmelzende, fumaroide Modification über. 4. Die niedriger schmelzende, maleïnoide Modification einer $\alpha\beta$-ungesättigten α-Halogensäure geht beim Erhitzen, sowie durch Mineralsäuren in die höher schmelzende fumaroide Form über. 5. Fumaroide Derivate, deren Constitution aus $\alpha\beta$-ungesättigten, halogenfreien, monobasischen Säuren der Aethylenreihe, durch Ersetzung von β-Wasserstoff durch negative Atome oder Radicale, hergeleitet werden kann, lassen sich durch Erhitzen zum Theil oder gänzlich in die entsprechenden maleïnoiden Modificationen überführen. 6. Die nach 5. gebildeten maleïnoiden Modificationen von ungesättigten Säuren werden durch Erhitzen mit Mineralsäuren gänzlich, oder zum Theil in fumaroide Modificationen verwandelt. 7. Ist Halogen in der α-, sowie β-Stellung in alloisomerischen, $\alpha\beta$-ungesättigten Aethylenverbindungen vorhanden, so kommen die Einflüsse beider Stellungen zur Geltung und solche Körper sollten durch Erhitzen zum Theil in einander überführbar sein. 8. Bei der einmaligen Addition von Halogenwasserstoff zu einer $\alpha\beta$-ungesättigten Säure der Acetylenreihe bildet sich gänzlich oder zum gröfsten Theil direct eine β-Halogensäure von der höher schmelzenden, fumaroiden Modification. 9. Die höher schmelzende, fumaroide Modification von zwei alloisomerischen $\alpha\beta$-ungesättigten α- oder β-Halogensäuren der Aethylenreihe giebt Halogenwasserstoff bedeutend leichter ab, als die niedriger schmelzende, maleïnoide Modification. 10. Bei der einmaligen Addition von Brom zu einem Derivat des Acetylens, das durch Ersatz von dessen Wasserstoff durch negative Radicale gebildet ist, entsteht ein Gemisch von zwei alloisomerischen Additionsproducten; vorwiegend aber wird die höher schmelzende, fumaroide Modification direct gebildet. 11. Von zwei alloisomerischen $\alpha\beta$-Dibromäthylenderivaten geht die höher schmelzende, fumaroide Modification durch Bromverlust leichter in ein halogenfreies Acetylenderivat über, als die niedriger schmelzende maleïnoide Modification. 12. Durch Addition

von Brom zu beiden Modificationen einer $\alpha\beta$-ungesättigten α-Bromsäure entsteht die gleiche gesättigte Tribromsäure. 13. Die beiden alloisomerischen Modificationen einer $\alpha\beta$-ungesättigten α-Halogenfettsäure liefern bei dem Ersatz von Halogen durch Wasserstoff gänzlich, oder der Hauptsache nach, die gleiche halogenfreie Säure, und zwar die höher schmelzende, fumaroide Modification. 14. Die Silbersalze von alloisomeren, $\alpha\beta$-ungesättigten β-Monohalogensäuren der Aethylenreihe werden beim Erhitzen mit Wasser in Acetylen- resp. in Alkylacetylensilber, Kohlendioxyd und Halogensilber zersetzt. Diese Zersetzung geht leichter beim Salz einer maleïnoiden, als bei dem einer fumaroiden Modification vor sich. 15. Bei der Halogenentziehung aus den beiden Modificationen einer gesättigten $\alpha\beta$-Dihalogensäure oder deren Ester entsteht allein die schwerst schmelzbare, fumaroide Modification der entsprechenden ungesättigten Säure resp. deren Ester. 16. Durch einmaliges Abspalten von Bromwasserstoff aus dem Product der Bromaddition zu einer fumaroiden Fettsäure der Aethylenreihe entsteht zum gröfsten Theil eine maleïnoide α-Bromsäure, während umgekehrt sich hauptsächlich eine fumaroide Bromsäure aus einer Allo-$\alpha\beta$-Dibromsäure bildet. Bei den entsprechenden Chlorsäuren entsteht durch Salzsäureabspaltung häufig ein Gemenge der beiden α-Chlorsäuren und es kann die Bildung des abnormen Productes überwiegen. 17. In Betreff der Beständigkeit der gesättigten alloisomerischen $\alpha\beta$-Dibromfettsäuren gegen Mineralsäuren läfst sich bis jetzt keine allgemeine Regel aufstellen. 18. Chlor und Brom sind nicht nothwendiger Weise gleichwerthige Elemente im alloisomerischen Sinne. Man darf daher aus dem Verlauf einer Reaction bei einem Bromderivat nicht schliefsen, dafs die entsprechende Chlorverbindung ein analoges Resultat geben wird, sondern es bedarf diese Annahme einer experimentellen Begründung. 19. Die Erscheinung des Ringschliefsens ist eine periodische Function der Kettenlänge. 20. Die relative Positivität und Negativität eines ungesättigten Kohlenstoffatoms ist von der absoluten Entfernung desselben von den übrigen Atomen des Moleküls abhängig, und das positiv-negative Additionsgesetz ist daher zur Ermittelung der gegenseitigen Lage solcher Atome verwendbar. — Es folgen Classificirungstabellen der $\alpha\beta$-ungesättigten alloisomerischen Verbindungen und Beispiele für die vorstehend angeführten Regeln, ferner eine eingehende Kritik der Wislicenus-van't Hoff'schen Configurationslehre und kritische, zum Theil polemische Bemerkungen zu Arbeiten von C. A Bischoff, J. A. Wislicenus und J. H. van't Hoff. *Kn.*

A. J. J. Vandervelde. Beitrag zum Studium der substituirten zweibasischen Säuren. Chlorbrommaleïnsäureanhydrid [1]). — Michael und Tissot [2]) haben durch Behandlung von Fumarylchlorid mit Chlor ein Säurechlorid erhalten, das durch Wasser in $\alpha\beta$-Dichlorbernsteinsäure übergeführt wurde. Verfasser erhielt bei analoger Einwirkung von Brom auf Chlorfumarylchlorid statt des erwarteten Säurechlorids *Chlorbrommaleïnsäureanhydrid*. Zur Darstellung des *Chlorfumarylchlorids* [3]) wird pulverisirte, gut getrocknete Weinsäure mit 3 Thln. Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade am Rückflufskühler erwärmt und in die siedende Mischung so lange Chlor eingeleitet, bis sie nicht mehr destillirt; der Rückstand besteht dann aus einem Gemenge von Chlorfumarylchlorid und Phosphoroxychlorid. Wird ersteres mit 1 Mol. Brom unter Rückflufs erhitzt, so tritt nur sehr langsam Einwirkung ein. Zur Beschleunigung der Reaction mufs man entweder im geschlossenen Rohr auf 130° erhitzen oder Eisenchlorid oder Eisendraht zufügen; nach 48stündigem Erhitzen auf 80° ist die Reaction, die ohne Gasentwickelung verläuft, beendet. Wasser wirkt auf das Product nicht zersetzend ein, sondern scheidet ein Oel ab, aus dem sich kleine Krystalle absetzen. Wird dieses Oel oder auch das Rohproduct destillirt, so entweichen Bromwasserstoffgas, Aethylenhaloide und *Chlorbrommaleïnsäureanhydrid*,

$$\begin{matrix} CCl-CO \\ \| \\ CBr-CO \end{matrix}\!\!>\!O,$$

das schon im Kühler krystallisirt. Letzteres sublimirt leicht in Blättchen, schon bei gewöhnlicher Temperatur im trockenen Luftstrome und wird durch Sublimation bei 50 bis 60° gereinigt. Es schmilzt bei 113° und siedet bei 203°, besitzt einen reizenden, aber nicht unangenehmen Geruch und greift die Schleimhäute stark an. Es löst sich in den organischen Lösungsmitteln und krystallisirt daraus in Nadeln. In Wasser löst es sich etwas langsam; die Lösung giebt beim freiwilligen Verdunsten einen zerfliefslichen Rückstand, der wahrscheinlich aus Chlorbrommaleïnsäure besteht, aber nicht rein erhalten wurde und sehr leicht in Wasser und das Anhydrid zerfällt (Dichlormaleïnsäure verhält sich ebenso). Durch Natriumamalgam wird das Anhydrid zu Bernsteinsäure reducirt. *Salze der Chlorbrommaleïnsäure*, erhalten durch Neutralisation des Anhydrids mit Carbonaten. Das

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 29, 609—622. — [2]) JB. f. 1892, S. 1775. — [3]) Frankland und Duppa, JB. f. 1860, S. 252; Kauder, JB. f. 1885, S. 1365.

Natriumsalz ist so leicht löslich, dafs es nicht krystallisirt erhalten wird. Das ebenfalls sehr leicht lösliche *Baryumsalz*, $C_4ClBrO_4Ba + 2H_2O$, wird durch Fällung mit Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen gewonnen; beim Erhitzen zersetzt es sich lebhaft unter Erglühen. Das *Silbersalz*, $C_4ClBrO_4Ag_2$, fällt aus der neutralisirten Lösung des Anhydrids durch Silbernitrat als weifser, in Salpetersäure und Ammoniak löslicher Niederschlag, der sich am Licht schnell schwärzt und sich selbst im Dunkeln zersetzt. Durch Wärme und Schlag verpufft es heftig. *Chlorbrommaleïnsäureäthylester*, $C_4ClBrO_4(C_2H_5)_2$, wird durch Erwärmen des Anhydrids mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten, riecht angenehm und siedet bei 254°. Er wird von concentrirter Salpetersäure gelöst, aber selbst beim Kochen nicht verändert. Eine wässerige Lösung des Anhydrids giebt mit einer Lösung von Phenylhydrazinacetat und Natriumacetat kleine, verfilzte, orangefarbene Nadeln von *Phenylhydrazomaleïnphenylhydrazin*,

$$C_6H_5NH{-}N\langle\begin{matrix}C{-}CO\\ \| \\ C{-}CO\end{matrix}\rangle N{-}NHC_6H_5,$$

die durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt werden. Es schmilzt bei 245°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, besonders in warmem. *S.*

R. Marburg. Notiz über die Einwirkung von Isobernsteinsäureester auf Aethylenbromid und über die Constitution der Vinaconsäure[1]. — Läfst man Natriumisobernsteinsäureester bei nicht zu niedriger Temperatur und unter tüchtigem Umschütteln auf Aethylenbromid einwirken[2], so erhält man den ziemlich beständigen *γ-Bromäthylisobernsteinsäureester*, $CH_2Br-CH_2Br + NaC(CH_3)(COOC_2H_5)_2 = NaBr + CH_2Br-CH_2-C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$. Durch Destillation unter sehr geringem Druck isolirt, bildet er eine wasserhelle, ziemlich schwer bewegliche Flüssigkeit vom Siedep. 134 bis 135° (8 mm). Durch Verseifen mit Barytwasser entsteht daraus *γ-Oxyäthylisobernsteinsäure*, $CH_2(OH)-CH_2-C(CH_3)(COOH)_2$, die jedoch in freiem Zustande sofort in Wasser und *α-Methylbutyrolactoncarbonsäure*, $\overline{O-CH_2-CH_2-C(CH_3)(CO)}COOH$, zerfällt. Diese krystallisirt in wasserhellen, grofsen, monoklinen Säulen (Combination $P\infty$, ∞P) vom Schmelzp. 98°. Der *α-Methylbutyrolactoncarbonsäureester* entsteht auch neben Bromäthyl durch längeres Erwärmen des *γ*-Bromäthylisobernsteinsäure-

[1]) Ber. 28, 8—12. — [2]) Das Darstellungsverfahren ist im Original eingehend beschrieben.

ester über 200°; der Ester siedet bei 262 bis 263° (755 mm). Bei der trockenen Destillation zerfällt die Lactonsäure fast quantitativ in Kohlensäure und *α-Methylbutyrolacton*, $\overline{OCH_2-CH_2-CH(CH_3)-CO}$, das bei 201° siedet. Beim Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser liefert dieses Lacton die entsprechenden Salze der α-Methyl-γ-Oxybuttersäure. — Die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Propylenbromid führt dagegen, wie bei Aethylenbromid, zu einer bromfreien Verbindung, dem *Methylvinaconsäureester*, der sich aus den Producten durch oft wiederholte Fractionirung bei 8 mm isoliren läfst (Siedep. 106 bis 107° bei 8 mm Druck). Sehr wahrscheinlich entsteht auch bei Einwirkung von Malonsäureester auf Aethylenbromid kein bromhaltiger Ester, wie Röder annahm, sondern in beiden Fällen reagirt das Brom sogleich auf das zweite Methylenwasserstoffatom des Malonsäureesters. Beim Bromisobernsteinsäureester fehlt dieser, weshalb die Reaction beim gebromten Ester stehen bleibt. Hiernach ist anzunehmen, dafs die *Vinaconsäure* Röder's[1]) nicht Vinylmalonsäure $CH_2=CH-CH(COOH)_2$, sondern gemäfs Perkin's[2]) Auffassung *Trimethylendicarbonsäure*,

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> C(COOH)_2,$$

ist und ebenso die homologe Methylvinaconsäure *Methyltrimethylendicarbonsäure.* *S.*

Eduard Buchner. Ueber einige Polycarbonsäuren des Trimethylens[3]). — Die Einleitung enthält eine Zusammenstellung des bis dahin über die *Trimethylencarbonsäuren* bekannt gewordenen, ihre Darstellungsmethoden, Reactionen und Isomerien, sowie die Deutung der letzteren auf Grund räumlicher Formeln. Genau erforscht ist nur die Isomerie der cis- und trans-1,2-Dicarbonsäuren. Die der beiden stereoisomeren Tricarbonsäuren ist nicht sicher bewiesen, wiewohl wahrscheinlich; dasselbe gilt von den Tetracarbonsäuren, deren Configuration aus der der Tricarbonsäuren abgeleitet wird. Dem thatsächlichen Theil sei Folgendes entnommen:

I. E. Buchner und A. Papendiek. Ueber trans-1,2-Trimethylendicarbonsäure [Cyklopropan-1,2-dimethyldisäure][4]). — Das beim Destilliren von Pyrazolin-3,5-dicarbonsäureester[5]) entstehende

---

[1]) JB. f. 1883, S. 1093. — [2]) JB. f. 1884, S. 1081. — [3]) Ann. Chem. **284**, 197—212. — [4]) Daselbst, S. 212—219; vgl. JB. f. 1890, S. 1534. — [5]) Buchner und Papendiek, JB. f. 1893, S. 1686.

Gemenge der Ester von trans-1,2-Trimethylendicarbonsäure und cis-Glutaconsäure ist sehr mühsam zu trennen, dagegen ist es durch Einwirkung von Permanganat und Soda oder auch von Brom und nachheriges Fractioniren relativ leicht, unter Verzicht auf die Glutaconsäure die *trans-Trimethylendicarbonsäure* zu gewinnen[1]). Dieselbe ist jüngst auch von v. Pechmann[2]) aus Pyrazolin-2,4-dicarbonsäureester erhalten. Dargestellt wurde sie hauptsächlich aus der cis-Säure durch Schmelzen mit Kali. Schmelzp. 175°. Löslichkeit: 1 Thl. Säure löst sich bei 19,5° in 5,09 Thln. Wasser. Krystallform der aus einem Gemenge von Aceton, Benzol und Ligroin krystallisirten Säure nach E. Schmidt (aus Wasser werden glasglänzende, zu Gruppen vereinigte, aber nicht meſsbare Tafeln erhalten): System monosymmetrisch: $a:b:c = 1,8926 : 1 : ?$. $\beta = 59^\circ 00'$. Beobachtete Formen $c = (001)$, $a = (100)$, $p = (110)$. Winkel $a : c = 59^\circ 0'$, $p : p = 116^\circ 42'$. Tafelförmig nach c, vollkommen spaltbar nach a und p. Die optische Axenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene. Die Säure destillirt unter 30 mm Druck unverändert bei etwa 210°. Bei halbstündigem Erhitzen mit Resorcin auf 150° giebt sie ein braunes Product, dessen ammoniakalische Lösung keine Spur von Fluorescenz zeigt (Gegensatz zur cis-Säure). Die Verbrennungswärme fand Stohmann zu 479,8 Cal. [cis-Säure 484,1 [3]); die Säuren verhalten sich demnach zu einander wie Fumarsäure (320,1 Cal.) zu Maleïnsäure (326,3 Cal.)]. Das *Calciumsalz*, $C_5H_4O_4Ca + 4^1/_2 H_2O$, kleine, klare Krystalle, verliert 2 Mol. H_2O bei längerem Liegen im Vacuum, der Rest erst bei 220° vollständig (das Ca-Salz der cis-Säure ist wasserfrei). Das beim Erhitzen des Silbersalzes entstehende krystallisirte Product ist nicht, wie früher vermuthet[4]), das Anhydrid der Säure, sondern das der cis-Säure, vermischt mit dieser selbst. — *Anhang.* Die zum Vergleiche nach dem Verfahren von Conrad und Guthzeit[5]) dargestellte *cis-1,2-Trimethylendicarbonsäure* (Schmelzp. 139°) löste sich bei 20° in 0,89 Thln. Wasser und krystallisirte daraus in groſsen Prismen, welche nach E. Schmidt dem monosymmetrischen System angehören. $a:b:c = 0,9435 : 1 : 0,4950$; $\beta = 65^\circ 56'$. Beobachtete

---

[1]) Vgl. Papendiek, Inaug.-Diss., München 1892, S. 23. — [2]) JB. f. 1894, S. 1240 f. — [3]) JB. f. 1894, S. 377. — [4]) JB. f. 1890, S. 1534. — [5]) JB. f. 1884, S. 1083. Zur Darstellung wurde einmal von den Methylestern ausgegangen in der Vermuthung, daſs der *Trimethylen-1,1,2-tricarbonsäuremethylester*, $C_9H_{12}O_6$, krystallisiren würde; er bildete jedoch ein farbloses, dickes Oel, das auch nach Monaten nicht krystallisirte und bei etwa 160° (10 mm) destillirte.

Formen $c = (001)$, $a = (100)$, $p = (110)$, $o = (\bar{1}11)$. Winkel $a:c = 65^{0}56'$, $p:p = 81^{0}30'$, $o:p = 111^{0}58'$. Die Flächen reflectiren mangelhaft. Sehr vollkommen spaltbar nach (001) und (010). Optische Axenebe parallel (010); durch (100) beide Axen sichtbar. Durch Erhitzen mit 50proc. Schwefelsäure auf 150° oder Schmelzen mit Kalihydrat bei 235 bis 245° geht die cis-Säure in die trans-Säure über. Beide Säuren, sowie auch die Trimethylen-1,1-dicarbonsäure eignen sich (in 0,2proc. Lösung) nicht zur Ernährung von Mycelpilzen, im Gegensatz zu der structurisomeren cis-Glutaconsäure [1]. *S.*

II. E. Buchner und H. Witter. Ueber trans-1,2,3-Trimethylentricarbonsäure [Cyklopropan-1,2,3-trimethyltrisäure] [2]. — Ueber die Bildung des Methylesters dieser Säure aus Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäureester ist schon berichtet worden [3]. Die Ausbeute an krystallisirtem Ester beträgt ca. zwei Drittel des Ausgangsmaterials. Beim Verseifen wurden bis 80 Proc. des Esters an fester *Trimethylentricarbonsäure* (Schmelzp. 220°) erhalten. Sie ist identisch mit Schacherl's [4]) Pseudoaconitsäure. Aus höchst concentrirter heifser, wässeriger Lösung scheidet sie sich in Nädelchen, sonst immer in Warzen aus. 1 Thl. löst sich bei 9° in 0,94 Thln. Wasser. Der *Trimethylester* schmilzt bei 59° (nicht 61°, wie früher angegeben). Das *Calciumsalz*, $(C_6H_3O_6)_2Ca_3 + 8H_2O$, scheidet sich aus der mit Chlorcalcium versetzten Lösung des Ammoniumsalzes erst nach mehreren Tagen in Krystallen ab. Sie verlieren das Wasser zum Theil im Vacuum, vollständig erst bei 200°. Beim Erwärmen der kalten Lösung dieses Salzes scheiden sich schöne Kryställchen (ein anderes Hydrat?) aus. Das *Baryumsalz*, $(C_6H_3O_6)_2Ba_3 + H_2O$ (bei 150° getrocknet), ist schwer löslich, das *Kupfersalz*, $(C_6H_3O_6)_2Cu_3$ (bei 110°), ein schwer löslicher, blaugrüner Niederschlag. *Silbersalz*, $C_6H_3O_6Ag_3$ (bei 120°). Die *Anhydridsäure*, $C_3H_3(C_2O_3)COOH$ (Schmelzp. 189°), wird aufser durch Erhitzen der Säure [5]) auch durch zweistündiges Kochen derselben mit 6 Thln. Acetylchlorid, sowie durch Ueberhitzen des normalen Silbersalzes erhalten. Durch Lösen in wässerigem Ammoniak entsteht wieder die dreibasische Säure. Das *Dimethylestermonamid*, $C_3H_3(CO_2CH_3)_2CONH_2$, scheidet sich aus einer Lösung des Trimethylesters in kaltem, alkoholischem Ammoniak bald

[1]) Näheres bei Papendiek, l. c. — [2]) Ann. Chem. 284, 219—226; H. Witter, Inaug.-Dissert., München 1891. — [3]) JB. f. 1888, S. 1744; f. 1893, S. 1686. Daselbst ist in *Pyrazolin-3,4,5-dicarbonsäureester* (Z. 13 von unten) und *Trimethylendicarbonsäureester* (Z. 4 von unten) statt „di" zu lesen „tri". — [4]) JB. f. 1885, S. 1410. — [5]) JB. f. 1888, S. 1744.

ab und krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 185°. — *Anhang.* Der *Methylester der cis-1,2-trans-1,3-Trimethylentetracarbonsäure*, $C_{11}H_{14}O_8$ (Schacherl's *Propargylentetracarbonsäure*), wurde nach Schacherl's Verfahren, jedoch unter Anwendung der Methylester, erhalten [1]. Er ist in Aether ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in grofsen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 85° und Siedep. 205 bis 215° (50 mm). Der Ester und die durch Verseifung erhaltene Säure entfärbten Permanganat nicht. Die sorgfältig entwässerte Säure schmilzt unter starker Gasentwickelung bei 196 bis 198° und giebt, länger erhitzt, eine bei 220° schmelzende Säure (wohl trans-Trimethylentricarbonsäure). Es wurde ferner Perkin's [2] Synthese einer *Trimethylentetracarbonsäure* wiederholt und zwar mittelst der *Methylester* von Dibrombernsteinsäure und Natriummalonsäure. Erhalten wurden: symmetrischer *Aethantetracarbonsäuremethylester* (Schmelzpunkt 138°), *cis-1,2-trans-1,3-Trimethyltetracarbonsäuremethylester* (Schmelzp. 85°) und ein Oel (Hauptfraction), durch dessen Verseifung eine syrupöse Säure entstand, die, wie Perkin's Säure, schon auf dem Wasserbade lebhaft Kohlensäure entwickelte (wahrscheinlich cis-1,2,3-trans-1-Tetracarbonsäure), aber nicht isolirt werden konnte. *S.*

C. Liebermann. Ueber das Verhalten der Alkylidenmalonsäuren und deren Ester gegen Brom [3]. — Der Verfasser findet die Angabe von Claisen und Crismer [4] bestätigt, dafs Benzalmalonsäure in Schwefelkohlenstofflösung Brom nicht addire, wohl aber, wenn auch träge, Benzalmalonsäureester. Der Grund hierfür liegt nicht in der Schwerlöslichkeit der Benzalmalonsäure in Schwefelkohlenstoff (denn in eisessigsaurer Lösung verhält sie sich ebenso), vielmehr nach Verfasser darin, dafs die Bindung zweier elektronegativer Carboxyle an den ungesättigten Kohlenstoff der Gruppe $>C{=}C(CO_2H)_2$ die Aufnahme von Halogen an demselben Kohlenstoff erschwert; durch die Esterbildung wird die negative Natur der Carboxyle geschwächt und damit die Halogenbindung ermöglicht. Auch die Gruppirung

$$>C{=}C{<}^{CN}_{COOH} \quad \text{und} \quad >C{<}^{CN}_{COOR}$$

bewirkt Additionsunfähigkeit gegen Brom. Dieselbe Ursache bewirkt wohl auch, dafs Malonsäure schwer durch Halogene substituirt

[1] Unter den hierbei entstehenden Nebenproducten wurde der bei 138° schmelzende Aethantetracarbonsäuremethylester (JB. f. 1892, S. 1827) aufgefunden. — [2] JB. f. 1884, S. 1082. — [3] Ber. 28, 143—145. — [4] JB. f. 1883, S. 968.

wird im Gegensatz zum Malonsäureester und in analoger Weise ist das geringe Additionsbestreben von Fumarsäure, Mesaconsäure, Aconsäure, Terebilensäure u. s. w. zu erklären. *S.*

A. Meyenberg. Ueber die Condensation von Malonester mit Aceton [1]. — Die Methode, welche Claisen mit Erfolg zur Darstellung von Alkylidenmalonestern anwandte, d. h. die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemenge von Aldehyd und Malonester, führt auch zur Condensirung von *Aceton* mit *Malonester*. Gleiche Moleküle der drei Stoffe werden mit etwas Chlorzink mehrere Stunden gekocht oder besser 14 Stunden in einer Druckflasche auf 100° erhitzt, die entstandene Essigsäure, überschüssiges Anhydrid und Chlorzink entfernt und die verbleibende Flüssigkeit bei 20 mm Druck wiederholt fractionirt. Hierbei werden aufser 50 Proc. unveränderten Malonesters (Siedep. 98 bis 100°) und 20 Proc. einer Zwischenfraction (Siedep. 100 bis 140°) 22 Proc. constant bei 140 bis 141° siedenden *Isopropylenmalonesters*, $(CH_3)_2-C=C(CO_2C_2H_5)_2$, gewonnen als wasserhelle, malonesterartig riechende Flüssigkeit, die unter 120 mm Druck bei 175 bis 178°, bei atmosphärischem Druck unter starker Zersetzung siedet. Der Ester ist in Wasser wenig löslich, entfärbt Permanganatlösung fast momentan und giebt, mit concentrirter Barytlösung verseift, ein in heifsem Wasser fast unlösliches Baryumsalz. Die daraus abgeschiedene Säure ist ein Gemenge der festen, bei 170 bis 171° schmelzenden, aus Aceton mit Chloroform schön krystallisirenden *Isopropylenmalonsäure*, $C_6H_8O_4$, und einer öligen, noch nicht rein erhaltenen Säure. Erstere ist zweibasisch. Das *Silbersalz* ist leicht löslich. Das *Baryumsalz*, $C_6H_6O_4Ba$, scheidet sich beim Kochen der kalt gesättigten Lösung in Flocken aus. Beim Schmelzen zerfällt die Isopropylenmalonsäure in Kohlensäure und (wahrscheinlich) *Dimethylacrylsäure*. Die Verseifung des obigen Esters mit überschüssiger 40 proc. Kalilauge giebt fast die theoretische Menge Isopropylenmalonsäure (Baryt giebt nur 40 Proc. der Theorie), die Verseifung mit alkoholischem Kali liefert andere Zersetzungsproducte. Mit Natriumäthylat verbindet sich der Ester in ätherischer Lösung zu einem gelblichen, krystallinischen Additionsproduct, das sich ausscheidet. Die beschriebene Condensation, welche an Stobbe's [2] Synthesen von Estern

$$\begin{matrix} x \\ y \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} CO_2H \\ CH_2-CO_2H \end{matrix}$$

---

[1]) Ber. 28, 785—787. — [2]) JB. f. 1894, S. 980; vgl. den folgenden Artikel.

aus Ketonen und Bernsteinsäureester erinnert, soll auf andere Beispiele ausgedehnt werden. *S.*

H. Stobbe. Ueber die Condensationen von Ketonen mit Estern zweibasischer Säuren unter dem Einfluſs von Natriumäthylat [1]). — Der Verfasser hat diese bisher auf Bernsteinsäureester [2]) angewendete Methode auf den Malonsäureester ausgedehnt. Die Reaction verläuft hier anders, indem sich zunächst Natriummalonsäureester abscheidet, der mit dem Keton, zuweilen unter starker Erwärmung, in Reaction tritt. Man fügt dann Wasser zu und verfährt, wie früher beschrieben. Bis jetzt hat C. Meyer mittelst Aceton und Malonsäureester zwei Säuren erhalten; eine, die aus Alkohol krystallisirt, bei 74 bis 76° schmilzt, und eine ausgezeichnet krystallisirende Säure, $C_8H_{12}O_2$, die, durch Aether oder Wasser gereinigt, bei 146 bis 148° schmilzt. *S.*

H. Stobbe. Ueber die Condensation einfacher Ketone mit den Estern der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure unter dem Einfluſs von Natriumäthylat [3]). — Aus Aceton und Bernsteinsäureester hatte der Verfasser [4]) zwei isomere Säuren $(CH_3)_2-C=(COOH)-CH_2-COOH$ erhalten, die in Benzol schwer lösliche *Dimethylitaconsäure (Teraconsäure)* und die darin leicht lösliche *Dimethylitaconsäure*, deren Isomerie sich schwer deuten läſst, während die isomeren Säuren, die bei Anwendung gemischter Ketone entstehen, sich durch Stereoisomerie erklären lassen. Es wurde nun in Gemeinschaft mit M. Noetzel und J. Schulz untersucht, ob auch andere einfache Ketone mit Estern zweibasischer Säuren isomere ungesättigte Säuren ergeben. Benzophenon und Bernsteinsäureester lieferten nur eine einzige Säure in Gestalt ihres Monäthylesters, den *Diphenylitaconsäuremonäthylester*, $(C_6H_5)_2C=C.(COOC_2H_5)-CH_2-COOH$ [5]), welche schön krystallisirt und bei 124,5 bis 125,5° schmilzt. Die Estersäure bleibt beim Kochen mit Salzsäure unverändert, giebt aber beim Verseifen mit Alkalien die in schillernden Schüppchen krystallisirende *γ-Diphenylitaconsäure*, $C_{17}H_{14}O_4$, vom Schmelzp. 168 bis 169° (unter Zersetzung). Die in Chloroform gelöste Säure entfärbt Brom *nicht* und gehört deshalb zur Itaconreihe; bei Gegenwart von Wasser erzeugt Brom dagegen neben Bromwasserstoff *γ-Diphenyl-β-bromparaconsäure*,

$$(C_6H_5)_2\overset{\displaystyle\ulcorner\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-O-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!\urcorner}{C-CBr(COOH)-CH_2-CO}$$

die aus Schwefelkohlenstoff

[1]) Ber. 28, 1122—1123. — [2]) JB. f. 1894, S. 980. — [3]) Ber. 28, 3191—3195. — [4]) JB. f. 1893, S. 760; f. 1894, S. 980. — [5]) Welche Carboxylgruppe das Aethyl bindet, soll noch festgestellt werden.

umkrystallisirt [1]), bei 166,5° unter stürmischer Gasentwickelung schmilzt, bei der Reduction die bromfreie Paraconsäure und beim Kochen mit Wasser die entsprechende Aconsäure giebt. Aus Benzophenon und Brenzweinsäureester entsteht ebenfalls nur *ein* Product, der krystallisirbare, bei 143,5 bis 144,5° schmelzende *α-Methyl-γ-diphenylitaconsäuremonäthylester*, $C_{20}H_{20}O_4$. Die durch Verseifung daraus erhaltene Säure $(C_6H_5)_2C{=}C(COOH){-}CH(CH_3)COOH$ schmilzt bei 179 bis 180° unter Zersetzung. Dibenzylketon scheint durch Condensation mit Bernsteinsäureester ebenfalls nur eine Säure $(C_6H_5.CH_2)_2C{=}C(COOH)CH_2COOH$ zu liefern, welche bei 146 bis 147° unzersetzt schmilzt und in Chloroformlösung langsam Brom addirt, daher wohl als *Dibenzylaticonsäure* aufzufassen ist; daneben ihren bei 127,5 bis 129° schmelzenden *Monäthylester*, $C_{21}H_{22}O_4$. *S.*

J. J. Sudborough. Notiz über die Constitution der Camphersäure [2]). — V. Meyer und der Verfasser haben gezeigt, dafs aromatische Carboxylgruppen, deren beide o-Stellungen substituirt sind, durch Alkohol und Salzsäure nicht esterificirt werden.

I.
C.OCH₃ oben; HC / C.OCH₃; HC / C.COOH; C.COOH unten

II.
CH_2 oben; H_2C / $CH.COOH$; CH_3HC / $C(CH_3)COOH$; CH_2 unten
Armstrong.

Dem entspricht es, dafs, wie Wegscheider gefunden hat, Hemipinsäure, Formel I, nur einen Monoalkyläther bei Behandlung mit Alkohol und Salzsäure giebt. Ebenso verhält sich Camphersäure. Unter den für diese Säure aufgestellten Formeln II, III und IV ist aber keine, in der eine Carboxylgruppe zu zwei substituirten Kohlenstoffatomen des Kerns in o-Stellung steht.

III.
$CH_2{-}CH.COOH$
$C(CH_3)_2$
$CH_2{-}C(CH_3)COOH$
Bredt

IV.
$C(CH_3)_2{-}CH.COOH$
CH_2
$CH(CH_3){-}CH.COOH$
Tiemann.

Es wäre möglich, dafs die Gegenwart einer Methylgruppe an demselben Kohlenstoffatom, an welchem sich die Carboxylgruppe befindet, neben einer substituirenden Gruppe in o-Stellung denselben, die Esterificirung hindernden Einflufs ausübt, wie zwei Gruppen

[1]) Die Schwefelkohlenstoffmutterlaugen enthalten ein bromhaltiges Lacton. — [2]) Chem. News 72, 187—188.

in beiden o-Stellungen. Das würde für die Formeln von Bredt und Armstrong sprechen. Dagegen ist, wenn die Formel von Tiemann richtig ist, kein Grund einzusehen, weshalb sich die eine Carboxylgruppe anders verhält als die zweite. Der Verfasser glaubt, dafs für Derivate des Hexamethylens oder des Pentamethylens dieselben Beziehungen gelten wie für Benzolderivate.
Min.

Ossian Aschan. Ueber Camphersäuredianilid [1]. — *d-Camphersäuredianilid*, $C_8H_{14}(CO.NH.C_6H_5)_2$, bildet sich aus d-Camphersäurechlorid und Anilin in ätherischer Lösung neben Anilinchlorhydrat. Es ist in den meisten Solventien sehr schwer löslich und krystallisirt aus kochendem Eisessig in asbestähnlichen feinen Nadeln vom Schmelzp. 226°. *l-Camphersäuredianilid* schmilzt ebenfalls bei 226° und ist den optischen Antipoden durchaus ähnlich. Die Dianilide der beiden optisch isomeren Isocamphersäuren schmelzen niedriger (bei 201°) und sind in Alkohol resp. Eisessig viel leichter löslich. *Min.*

Fr. Mahla u. Ferd. Tiemann. Zum Abbau der Camphersäure [2]. — Bei der Oxydation der Camphersäure durch die Kalischmelze erhält man, neben Essigsäure und Isobuttersäure, *Pimelinsäure* (Isopropylbernsteinsäure), $C_7H_{14}O_4$, vom Schmelzp. 118°. Ein Theil der Camphersäure bleibt unverändert, ein anderer Theil verwandelt sich in *d-cis-trans-Camphersäure* vom Schmelzp. 172°. Die von Hlasiwetz und Grabowski als *Oxycamphersäure* bezeichnete syrupöse Säure erwies sich als ein Gemenge von d-cis-Camphersäure, d-cis-trans-Camphersäure und Pimelinsäure. Die Oxycamphersäure ist daher aus der Literatur zu streichen. Die Bildung der Isopropylbernsteinsäure zeigt an, dafs die Camphersäure den Atomcomplex

$$\begin{array}{c}(CH_3)_2C.\underset{\displaystyle \dot{C}}{CH}.CH_2.C\end{array}$$

enthält. Bei der Oxydation der Camphersäure mit Salpetersäure oder Chromsäuregemisch entsteht die *Camphoronsäure*, $C_9H_{14}O_6$. Als Zwischenproduct wird dabei in einer ersten Phase des Processes die Oxycamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$, gebildet. Die Bildung der *Trimethylbernsteinsäure* bei der Oxydation der Camphersäure mit Chromsäuregemisch und bei der trockenen Destillation der Camphoronsäure hat zur Aufstellung der Bredt'schen Campherformel geführt, welche aber der Umwandlung des Camphers in Verbindungen der Campholengruppe, sowie den Beziehungen des

[1] Ber. 28, 530—531. — [2] Daselbst, S. 2151—2165.

Camphers zum Pinen nicht Rechnung trägt. Aus der Bildung der Trimethylbernsteinsäure ergiebt sich mit gröfster Wahrscheinlichkeit, dafs Campher, Camphersäure und Camphoronsäure den Atomcomplex $.C.C(CH_3)_2.CH(CH_3).C$ enthalten. Die von Balbiano[1]) bei der Oxydation der Camphersäure mit Kaliumpermanganat erhaltenen Resultate lassen sich unter Zugrundelegung der neuen Campherformel von Tiemann ohne Schwierigkeit deuten. Da aber die Angaben über das Hauptoxydationsproduct, $C_8H_{12}O_5$, noch einige Unklarheiten bergen, so wurden die Balbiano'schen Versuche wiederholt. — *Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure*, $CO_2H.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CO.CO_2H$. Wurde nach Balbiano's Vorschrift durch Oxydation der Camphersäure mit Kaliumpermanganat dargestellt; sie schmilzt bei 120° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther. Die beim Titriren erhaltenen Werthe stimmen scharf auf die Formel $C_6H_{10}O(CO_2H)_2$. Die Säure ist eine Ketonsäure und giebt mit Hydroxylamin eine leicht zerfliefsliche Oximsäure und mit Bromphenylhydrazin eine bei 161 bis 162° schmelzende Bromphenylhydrazonsäure. Beim Erhitzen auf 170 bis 220° geht die Säure $C_8H_{12}O_5$ unter CO- und H_2O-Abspaltung in das Anhydrid der Trimethylbernsteinsäure über. Das von Balbiano aus der Säure $C_8H_{12}O_5$ durch HJ-Säure erhaltene, bei 163 bis 164° schmelzende Reductionsproduct $C_8H_{12}O_4$ ist die nach der Formel I zusammengesetzte *Methyl-2-dimethyl-3-pentanolid-1-4-säure-5*. Durch weitere Reduction entsteht daraus die *Methyl-2-dimethyl-3-pentandisäure* (Formel II) vom Schmelzp. 88 bis 89°.

```
              O
      ┌───────┴───────┐
I. OC.CH────────C.CH.CO2H      II. HO2C.CH────  ──C.CH2.COOH
      |        / \                      |       / \
     CH3    H3C   CH3                  CH3   H3C   CH3
```

Die Bildung der von Balbiano aus dem Dimethylester der *Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure* dargestellten Acetylverbindung, welcher die Formel

```
                 O
         ┌───────┴───────┐
III. OC.CH────────C.C(OCOCH3).CO2CH3
         |        / \
        CH3    H3C   CH3
```

zukommt, findet ihre Erklärung darin, dafs, wie bekannt, die γ-Ketonsäuren sich leicht in Oxylactone umzulagern vermögen. —

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1, 278; 2, 240; JB. f. 1892, S. 1628; f. 1894, S. 991.

Constitution der Camphoronsäure, Camphersäure, Camphansäure und Lauronolsäure. Die Säure $C_8H_{12}O_5$ vom Schmelzp. 120° unterscheidet sich von der Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ dadurch, dafs sie ein Sauerstoffatom an Stelle eines Wasserstoffatoms und einer Carboxylgruppe der Camphoronsäure enthält. Für die letztere Säure ergiebt sich die Formel IV, sie ist also als *Methyl-2-dimethyl-3-pentandisäure-methylsäure-4* zu bezeichnen. Der Camphersäure (*Methyl-1-dimethyl-2-cyklopentandimethylsäure-3-5*) kommt die Formel V, der Camphansäure (*Methyl-1-dimethyl-2-cyklopentanmethylolid-3-5-methylsäure-5*) die Formel VI, dem Campholacton (*Methyl-1-dimethyl-2-cyklopentanmethylolid-3-5*) die Formel VII zu. Die *Campholactonsäure* ist *Methyl-1-dimethyl-2-cyklopentanol-5-methylsäure-3.*

```
      HO2C.CH———C.CH(CO2H)2            (CH3)2C—CH.CO2H
IV.      |     / \                V.       |    .
        CH3 H3C   CH3                      |   CH2
                                           |    .
                                      H3C.HC—CH.CO2H

      (CH3)2C—CH—CO                    (CH3)2.C—CH—CO
            |  .  .                            |  |   .
VI.         | CH2 O                   VII.     | CH2  O
            |  | /                             |  |  /
      H3C.HC—C—CO2H                     H3C.HC—CH
```

Für Lauronolsäure kann nur eine der beiden nachstehenden Formeln

```
(CH3)2C—CH.CO2H               (CH3)2C—CH.CO2H
      |  |                          |  |
      | CH2          oder           | CH2
      |  |                          |  ||
 H3C.C==CH                     H3C.HC—CH
```

noch in Frage kommen. *Mn.*

L. Balbiano. Ueber die Oxydationsproducte der Camphersäure[1]). — Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf die durch directe Oxydation der Camphersäure mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung gewonnene Säure $C_8H_{12}O_5$ erhielt Verfasser früher[2]) zwei neue Säuren $C_8H_{14}O_4$ und $C_8H_{12}O_4$. Die zweibasische Säure $C_8H_{14}O_4$ geht bei der Oxydation mit Chrommischung gröfstentheils in asymmetrische Dimethylbernsteinsäure über und scheint demnach die *α-β-β-Trimethylglutarsäure* zu sein, wofür auch die leichte und quantitative Entstehung der Anhydride (in Lamellen krystallisirend und bei 80 bis 81° schmelzend) durch Acetylchlorid spricht. — Die Säure $C_8H_{12}O_4$ ist eine einbasische Lactonsäure. Das Silbersalz, $C_8H_{11}O_4Ag$, krystallisirt in weifsen,

---

[1]) Ber. 28, 1506—1508. — [2]) Ber. 27, 2133; JB. f. 1894, S. 991.

in Wasser löslichen Lamellen; das Baryumsalz, $(C_8H_{11}O_4)_2Ba + 4H_2O$, bildet feine Nadeln und ist in kaltem Wasser kaum löslich. Durch Kochen der Säure mit überschüssigem Kali wurde die entsprechende Oxysäure erhalten und davon das Silbersalz $C_8H_{12}O_5Ag_2$ analysirt. Beim Erhitzen der Lactonsäure mit Schwefelsäure entsteht unter CO_2-Abspaltung das entsprechende Lacton. *Min.*

W. A. Noyes. Ueber die Camphersäure [1]). (II. Abhandlung.) — In der ersten [2]) Abhandlung zeigte Verfasser, dafs die Campheraminsäure von Claisen und Manasse mit der α-Campheraminsäure identisch ist, und dafs die β-Campheraminsäure in die dihydroaminocampholytische Säure und diese in die campholytische Säure von Walker übergeführt werden kann. Auf dieselbe Weise wurde aus der α-Campheraminsäure Aminolauronsäure und aus dieser durch salpetrige Säure Isolauronolsäure gebildet. Durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die dihydroaminocampholytische Säure erhält Verfasser *dihydrohydroxycampholytische Säure*, $C_8H_{14}(OH).CO_2H$, die sich aus Wasser oder Essigäther in kleinen Krystallen vom Schmelzp. 132° abscheidet. Sie ist gegen Permanganat beständig und scheint durch die Beckmann'sche Chromsäuremischung bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht angegriffen zu werden. Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure geht sie in eine ungesättigte Säure über. Aus der flüssigen campholytischen Säure entsteht durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure eine feste Säure, $C_8H_{13}.CO_2H$, die aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 133,5°, aus Ligroin in viereckigen Platten krystallisirt und in Wasser sehr schwer löslich ist. In Soda gelöst entfärbt sie Permanganat momentan. Die Säure ist mit der sogenannten *camphothetischen Säure* von Walker und mit der von Königs und Hoerlin aus Sulfocamphylsäure erhaltenen *Isolauronolsäure* identisch. Verfasser nennt die Säure von Königs und Hoerlin *isocampholytische Säure* oder *cis-campholytische Säure.* Aus dieser Säure erhielt Verfasser die gelbe Phenylhydrazinverbindung vom Schmelzp. 199° und durch Oxydation mit Permanganat die *Isolauronsäure*, $C_9H_{12}O_3$, vom Schmelzp. 134°. Von den Salzen analysirte er das Baryumsalz, $(C_8H_{13}CO_2)_2Ba$, und das Calciumsalz (Nadeln), $(C_8H_{13}CO_2)_2Ca + 3^1/_2 H_2O$. Die Eigenschaften der Säure stimmen auf eine α-β- oder eine Δ'-ungesättigte Säure. Die Stereoisomerie der

[1]) Ber. 28, 547—555; Amer. Chem. J. 17, 421—434. — [2]) Vgl. JB. f. 1894, S. 986 ff.

beiden Säuren $C_8H_{13}.COOH$ läſst sich durch folgende Formeln veranschaulichen:

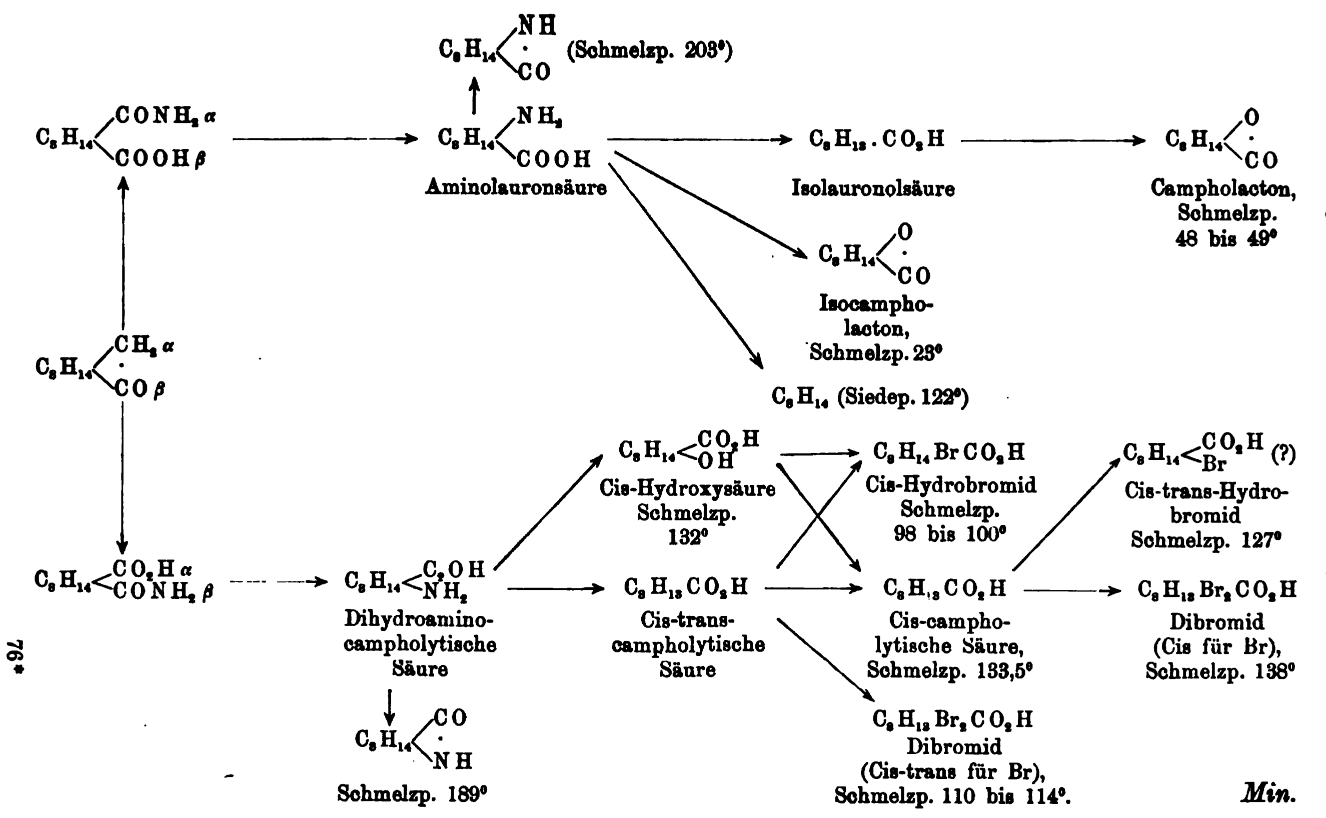
$CH_2.CH$ — H_2C — CH_2 — CO_2H — C — H_2C — $C.CH_3$

cis-trans-campholytische Säure

$CH_2.CH$ — H_2C — CH_2 — H_2C — $C.CH_3$ — $C.CO_2H$

cis-campholytische Säure.

In der ersten Formel sind das Carboxyl und das Methyl auf entgegengesetzten Seiten der Ebene des Ringes gedacht. Die zweite Formel würde eine mehr stabile Configuration geben und sie wird daher der festen Säure zugeschrieben. — *Hydrobromid der cis-trans-campholytischen Säure* (cis-β-bromcampholytische Säure), $C_8H_{14}BrCO_2H$, entsteht durch Behandeln der cis-trans-campholytischen Säure oder dihydrohydroxycampholytischen Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Bromwasserstoffsäure und wenig Ligroin. Kleine Krystalle vom Schmelzp. 98 bis 100°. — *Dibromid der cis-trans-campholytischen Säure* (cis-trans für Brom) schmilzt bei 110 bis 114°. — *Hydrobromid der cis-campholytischen Säure* (cis-trans-β-bromcampholytische Säure) schmilzt bei 127 bis 130° und ist von dem der Cis-trans-Säure verschieden. — *Dibromid der cis-campholytischen Säure* (cis für Brom), $C_8H_{13}Br_2CO_2H$, bildet sich mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, wenn man unter 0° und mit scharf getrockneten Materialien arbeitet. Mikroskopische Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp. 138 bis 140° unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether, sehr schwer in Ligroin. — Durch Behandlung der Aminolauronsäure mit salpetriger Säure erhält man einen *Kohlenwasserstoff*, C_8H_{14} (Siedep. 122°, spec. Gew. 15/15° = 0,8033, 20/20° = 0,8004), eine ungesättigte Säure, $C_8H_{13}.CO_2H$ *(Isolauronolsäure)*, ein Lacton *(Isocampholacton)* und eine kleine Menge einer Säure vom Schmelzp. 180°. Die Isolauronolsäure geht durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure bei 100° in das Campholacton von Fittig und Woringer über; sie giebt ein Kalksalz mit 2 Mol. Wasser und ein flüssiges *Amid*, $C_8H_{13}CO.NH_2$. Das *Campholacton* giebt ein Baryumsalz, $[C_8H_{14}(OH)CO_2]_2Ba$, und ist gegen Permanganat sehr beständig. Das *Isocampholacton* krystallisirt aus Ligroin und schmilzt bei 23°, es ist in Barytlösung unlöslich und gegen Permanganat beständig. Die Verhältnisse zwischen den beschriebenen Verbindungen sind aus der beigegebenen Tabelle (Seite 1203) ersichtlich.



$C_8H_{14}<{CONH_2 \alpha \atop COOH \beta}$
$C_8H_{14}<{CH_2 \alpha \atop CO \beta}$
$C_8H_{14}<{CO_2H \alpha \atop CONH_2 \beta}$
$C_8H_{14}<{NH \atop CO}$ (Schmelzp. 203°)
$C_8H_{14}<{NH_2 \atop COOH}$
Aminolauronsäure
$C_8H_{13}.CO_2H$
Isolauronolsäure
$C_8H_{14}<{O \atop CO}$
Campholacton, Schmelzp. 48 bis 49°
$C_8H_{14}<{O \atop CO}$
Isocampholacton, Schmelzp. 23°
C_8H_{14} (Siedep. 122°)
$C_8H_{14}<{C_2OH \atop NH_2}$
Dihydroaminocampholytische Säure
$C_8H_{14}<{CO \atop NH}$
Schmelzp. 189°
$C_8H_{14}<{CO_2H \atop OH}$
Cis-Hydroxysäure Schmelzp. 132°
$C_8H_{13}CO_2H$
Cis-trans-campholytische Säure
$C_8H_{14}BrCO_2H$
Cis-Hydrobromid Schmelzp. 98 bis 100°
$C_8H_{13}CO_2H$
Cis-campholytische Säure, Schmelzp. 133,5°
$C_8H_{13}Br_2CO_2H$
Dibromid (Cis-trans für Br), Schmelzp. 110 bis 114°.
$C_8H_{14}<{CO_2H \atop Br}$ (?)
Cis-trans-Hydrobromid Schmelzp. 127°
$C_8H_{13}Br_2CO_2H$
Dibromid (Cis für Br), Schmelzp. 138°

Min.

James Walker und James Henderson. Elektrolyse von Kalium-allo-äthylcamphorat [1]). — Verfasser haben früher bei der Elektrolyse des Kaliumorthoäthylsalzes der Camphersäure als Hauptproduct den Aethyläther einer ungesättigten einbasischen Säure erhalten. Aus dem Verhalten des Dibromides dieser Säure zu schliefsen, würde diese campholytische Säure als eine α-β-ungesättigte Säure erscheinen. Verfasser haben nunmehr das isomere *Kalium-allo-äthylcamphorat*, in welchem das Kaliumatom und die Aethylgruppe ihre Plätze gewechselt haben, in seinem Verhalten bei der Elektrolyse geprüft. Verfasser beschreiben zunächst die Bereitungsweise und die Elektrolyse, bei der Nickeltiegel als Kathoden und Platinspiralen als Anoden verwendet wurden. Benutzt wurde der starke Strom einer Dynamomaschine; die gebildeten Reactionsproducte wurden dann der elektrolysirten Flüssigkeit durch Aether entzogen. Gebildet wurden isomere ungesättigte Aethyläther von der Formel $C_{11}H_{18}O_2$ und ein gesättigter Diäthyläther von der Formel $C_{22}H_{38}O_4$ gemäfs den folgenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad 2C_8H_{14}<^{COOC_2H_5}_{COO} = C_8H_{14}<^{COOC_2H_5}_{COOH} + C_8H_{13}COOC_2H_5 + CO_2$$

$$\text{II.}\quad 2C_8H_{14}<^{COOC_2H_5}_{COO} = C_2H_5OOC.C_8H_{14}.C_8H_{14}COOC_2H_5 + 2CO_2.$$

Um die Aether zu isoliren, wurde das Product der Elektrolyse bei 15 mm destillirt und der unter 140° siedende Antheil dann bei gewöhnlichem Atmosphärendruck fractionirt. *Alloäthylcampholytat*, $C_{11}H_{18}O_2$, siedet bei 204°, hat bei 16/4° das spec. Gew. 0,951 und bei 19° die specifische Drehung $[\alpha]_D = +39,1$, während der entsprechende Werth für das isomere Aethylcampholytat $[\alpha]_D = +5,04$ beträgt. Mit Brom entsteht das Dibromid, $C_{11}H_{18}O_2Br_2$, eine gelbe Flüssigkeit ($D = 1,496$ bei 20/4°), die schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff abspaltet. Die *Allocampholytsäure*, $C_9H_{14}O_2$, erhält man durch Verseifung des Esters mit alkoholischer Kalilauge. Sie bildet eine Flüssigkeit, die mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sich mischt. Ihre Dichte beträgt 0,993 bei 18/4°, ihr Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = +57,4$ bei 12°, ihr Calciumsalz entspricht der Formel $Ca(C_9H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Behandelt man die Säure mit Schwefelsäure, so entsteht Campholacton, das sich als identisch mit dem von Fittig und Woringer aus Lauronolsäure gebildeten Lacton erwies. Trotzdem ist Allocampholytsäure verschieden von der

[1]) Chem. Soc. J. 67, 337—348.

Lauronolsäure. Mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung giebt die Allocampholytsäure das Dibromid, $C_9H_{14}O_2Br_2$, vom Schmelzp. 184°. Aus dem obigen Aether (Siedep. 204°) entsteht bei längerer Behandlung mit concentrirtem alkoholischem Kali neben der Allocampholytsäure noch eine isomere ungesättigte Säure vom Schmelzp. 158°, sowie eine Säure vom Schmelzp. 146°. Der *Diäthyläther der Allocamphotetsäure*, $C_{22}H_{38}O_4$, bildet rhombische Tafeln vom Schmelzp. 67 bis 68°, addirt kein Brom und wurde durch alkoholisches Kali nicht verseift. Hinsichtlich ihrer Constitution mufs die Allocampholytsäure eine β-γ-ungesättigte Säure sein, während Orthocampholytsäure eine der α-β-Reihe angehörige Säure darstellt.

```
  H   CH3                       H2
   \ /                          C
    C                          / \
   / \    H               CH2 /   \ C< H
CH2   C<COOH                 |     |  COOH
|     |  COOH                |     |  COOH
CH2   C<CH3             CH3CH \   / C< CH3
   \ /                         \ /
    C                           C
    H2                          H2
  Collie                     Armstrong.
```

Sowohl die Formel von Collie als auch diejenige von Armstrong für Camphersäure erklären die bei der Elektrolyse erhaltenen Resultate. In einem Nachtrage theilt Walker mit, dafs die von ihm an anderer Stelle beschriebene *Camphotetsäure* eine Isocampholytsäure ist, die mit der von Königs und Hoerlin beschriebenen Isolauronolsäure identisch ist. *Tr.*

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp. Ueber einige Derivate der Camphersäure und der Hemipinsäure [1]. — Sowohl aus der Camphersäure wie aus der Hemipinsäure entstehen nach den allgemeinen Gleichungen:

$$\text{I.}\quad R{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + NH_2X = R{<}\begin{matrix}CONHX\ (\alpha)\\COOH\ (\beta)\end{matrix}$$

α-Amidosäure

$$\text{II.}\quad R{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}NX + H_2O = R{<}\begin{matrix}COOH\ (\alpha)\\CONHX\ (\beta)\end{matrix}$$

β-Amidosäure

je zwei isomere Amidosäuren. In diesen Gleichungen bezeichnet R den Rest C_8H_{14} der Camphersäure oder $C_6H_2(OCH_3)_2$ der Hemipinsäure, X = H, CH_3, C_7H_7 u. s. w. Neben diesen Haupt-

[1] Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 252—275; vgl. auch JB. f. 1894, S. 989.

reactionen verlaufen in beiden Fällen andere, nach welchen in geringer Menge das bezügliche Isomere entsteht. Der Verlauf dieser beiden Reactionen wird dadurch erklärt, dafs die asymmetrischen Gruppen der Säuren auch den sauren Charakter der einen Carboxylgruppe steigern, wie dies aus dem elektrischen Leitungsvermögen der Monoäther dieser Säuren zu folgern ist. Dieser Einflufs ist auch in den Anhydriden und Imiden der Säuren wirksam. Das stärker saure Carboxyl, α bezeichnet, bindet daher bei Behandlung des Anhydrids mit Ammoniak bezw. einem Amin zunächst dieses als Amin und bei Einwirkung von Kalihydrat auf das Imid bezw. substituirte Imid wird das Kali gleichfalls von dem stärker sauren α-Carboxyl gebunden, so dafs in diesem Falle die Amidgruppe an dem β-Carboxyl haften mufs. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf die Amidosäuren entstehen die Chlorhydrate einer Reihe als *Isoimide* bezeichneter Basen:

$$R\left<\begin{matrix}C(=NR_1)-OH\\CO_2H\end{matrix}\right. + CH_3COCl = R\left<\begin{matrix}C(=NR_1)\\ \quad\;\;\; >O\\C=O\end{matrix}\right. . HCl + CH_3CO_2H.$$

Bei dem Versuche, die Basen durch Alkali aus den Salzen abzuscheiden, resultirten an deren Stelle *Cyanocarbonsäuren* in Folge Umlagerung von

$$R\left<\begin{matrix}C=NH\\ \quad\;\;\; >O\\C=O\end{matrix}\right. \quad \text{zu} \quad R\left<\begin{matrix}CN\\CO_2H\end{matrix}\right. .$$

Dargestellte Verbindungen. *α-Campheraminsäure*, $C_8H_{14}(CONH_2)^{\alpha}(COOH)^{\beta}$, wurde aus rechtsdrehender Camphersäure nach der Methode von Auwers und Schnell[1]) dargestellt. Sie bildet Täfelchen, schmilzt unter Gasentwickelung bei 176 bis 177°, löst sich leicht in heifsem Wasser, in Aceton, Alkohol und Methylalkohol, wenig in Aether, Benzol und Chloroform und wird durch Salpetersäure zu Camphersäure oxydirt; $[\alpha]_D = +45°$ in alkoholischer Lösung. Das Silbersalz, $C_8H_{14}(CONH_2)CO_2Ag$, und das Kupfersalz ($+ 4H_2O$) bilden Krystalle. Beim Erhitzen der α-Campheraminsäure mit Acetylchlorid bildet sich das unbeständige Chlorhydrat des *α-Campherisoimids*, welches ein bei 120 bis 130° schmelzendes Goldsalz, $C_8H_{14}.C_2O_2.NH.HCl.AuCl_3$, liefert. Durch Eintragen des Chlorhydrats in verdünntem, wässerigem

[1]) Ber. 26, 1522; JB. f. 1893, S. 762.

Ammoniak unter guter Kühlung bildet sich *Cyanolauronsäure*, $C_8H_{14}(CN)^{\alpha}(CO_2H)^{\beta}$, welche durch Salzsäure abgeschieden wird und aus heifsem Wasser in orthorhombischen Prismen vom Schmelzp. 151 bis 152° krystallisirt; $[\alpha]_D = +67^{\circ}30'$ in alkoholischer Lösung. Die Säure geht bei schneller Destillation unverändert über; bei längerem Kochen verwandelt sie sich in Campherimid; mit concentrirter Salzsäure gekocht, geht sie in Camphersäure über. Das Silbersalz, $C_9H_{14}N.CO_2Ag$, bildet Krystalle und ist in heifsem Wasser löslich. Der *Methyläther*, $C_9H_{14}N.CO_2CH_3$, aus dem Silbersalz und Jodmethyl bei 70°, schmilzt bei 40 bis 42°. Der *Aethyläther*, $C_9H_{14}N.CO_2C_2H_5$, wird aus einem Gemisch von Aceton und Wasser in Krystallen vom Schmelzp. 24 bis 27° erhalten. Beim Behandeln der Cyanolauronsäure mit Natrium und Alkohol geht die CN-Gruppe in $CH_2.NH_2$ über; das Reactionsproduct wurde als Platindoppelsalz, $[C_8H_{14}(CO_2H)(CH_2.NH_2)]_2.H_2PtCl_6$ (Blättchen aus Alkohol), isolirt. — *β-Campheraminsäure*, $C_8H_{14}(CO_2H)^{\alpha}(CONH_2)^{\beta}$. Diese von W. A. Noyes und von den Verfassern gleichzeitig entdeckte Verbindung wird durch Erhitzen von Campherimid mit einer achtprocentigen Natronhydratlösung auf dem Wasserbade dargestellt, krystallisirt aus heifsem Wasser in langgestreckten Blättern oder Prismen, schmilzt bei 180 bis 181° unter Gasentwickelung, löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwer in Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin und kaltem Wasser. Die Säure zeigt $[\alpha]_D = +60^{\circ}$ und wird durch Salpetersäure in Rechtscamphersäure zurückverwandelt. Das Natriumsalz bildet Blättchen. Das *Chlorhydrat des β-Campherisoimids*, $C_8H_{14}.C_2O_2.NH.HCl$, wird wie die α-Verbindung dargestellt und ist auch unbeständig; das Goldsalz des Imids, $C_8H_{14}.C_2O_2.NH.HCl.AuCl_3$, ist ein mikrokrystallinischer Niederschlag. *Dihydrocyanocampholytsäure*, $C_8H_{14}(CO_2H)^{\alpha}(CN)^{\beta}$, aus dem Chlorhydrat des β-Isoimids und Ammoniak dargestellt, krystallisirt aus heifsem Wasser in stark doppelbrechenden monoklinen Lamellen vom Schmelzp. 109° und zeigt $[\alpha]_D = +18^{\circ}12'$ in alkoholischer Lösung. — *α-Camphermethylaminsäure*, $C_8H_{14}(CONHCH_3)^{\alpha}(CO_2H)^{\beta}$, giebt mit Acetylchlorid das schon beschriebene *α-Camphermethylisomid*, welches ein gelbes, mikrokrystallinisches Goldsalz, $C_8H_{14}.C_2O_2.NCH_3.HCl.AuCl_3$, liefert. — *$\beta$-Camphermethylaminsäure*, $C_8H_{14}(CO_2H)^{\alpha}(CONHCH_3)^{\beta} + H_2O$, wird aus Camphermethylimid und Natronlauge bei Wasserbadtemperatur erhalten, krystallisirt aus heifsem Wasser in langgestreckten Täfelchen, schmilzt wasserfrei bei 177 bis 178°, löst sich leicht in Alkohol und Aceton, wenig in Benzol, sehr wenig in Aether. Beim Erwärmen mit Phosphor-

oxychlorid auf 60 bis 65° liefert sie das *β-Camphermethylisoimid*, $C_8H_{14}(CO)^{\alpha}O(C:NCH_3)^{\beta}$, welches aus Ligroin in platten Nadeln vom Schmelzp. 85 bis 86,5° krystallisirt, ein Chlorhydrat und ein gelbes Goldsalz liefert, durch verdünnte Salzsäure in β-Camphermethylaminsäure verwandelt wird und bei 255 bis 258° unter sehr geringer Zersetzung siedet. — *α-Hemipinaminsäure*, $C_{10}H_{11}O_5N + 2H_2O = C_6H_2(CO_2H)^1(CO.NH_2)^2(OCH_3)^3(OCH_3)^4 + 2H_2O$. Entsteht neben geringen Mengen der β-Säure beim Erwärmen des Hemipinsäureanhydrids mit verdünntem, wässerigem Ammoniak auf dem Wasserbade, bildet flache Nadeln, schmilzt bei 160 bis 162° unter Zersetzung, ist löslich in Alkohol, wenig löslich in Aceton, sehr wenig in Benzol und Aether und giebt ein farbloses, krystallinisches Silbersalz. — *Cyanodimethoxybenzoësäure*, $C_6H_2(CO_2H)(CN)(OCH_3)_2$, wird wie die Cyanolauronsäure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 207 bis 208° und geht an der Luft durch Aufnahme von Wasser in die Amidosäure über. — *β-Hemipinaminsäure*, $C_6H_2(CONH_2)^1(CO_2H)^2(OCH_3)^3(OCH_3)^4 + H_2O$, wird wie die anderen β-Säuren dargestellt, schmilzt wasserfrei bei 142°, krystallisirt in hexagonalen Täfelchen und geht beim Behandeln mit heifsem Wasser in Imid über. Das Silbersalz, $C_8H_8O_2(CO_2Ag)(CONH_2)$, krystallisirt in farblosen Nadeln. Die entsprechende *Cyanodimethoxybenzoësäure*, $C_6H_2(CN)(CO_2H)(OCH_3)_2 + 2H_2O$, wird wie die α-Säure dargestellt, krystallisirt in farblosen Nadeln und schmilzt wasserfrei bei 81 bis 82° unter Bildung von Hemipinimid. *Min.*

E. Burker. Synthetische Bildung einer neuen Ketonsäure [1]. — Wird bei der Einwirkung von *Camphersäureanhydrid* auf *Benzol* in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu starke Erwärmung vermieden, so bildet sich gegen Ende der Reaction unter lebhafter Entwickelung von Kohlenoxydgas und beträchtlicher Abkühlung neben den schon beschriebenen [2] Verbindungen $C_{16}H_{20}O_3$ und $C_{22}H_{24}O_2$ eine *neue Verbindung*, $C_{15}H_{20}O_2$. Man erhält sie nach der successiven Behandlung mit Wasser, Kali und Salzsäure zuerst als gelbliches Harz, nach der Reinigung durch wiederholte Ueberführung in Salze und Krystallisation in kleinen, weifsen, perlmutterglänzenden Krystallen vom Schmelzp. 135 bis 137° und Siedep. 320° (760 mm) resp. 250° (im Vacuum), fast unlöslich in Wasser, schwer in Ligroin, sehr leicht in anderen organischen Lösungsmitteln, rechtsdrehend. Die Verbindung, deren Bildung sich aus der Gleichung $C_{10}H_{14}O_3 + C_6H_6 = C_{15}H_{20}O_2 + CO$

---

[1]) Compt. rend. 121, 607—610. — [2]) JB. f. 1894, S. 993.

ergiebt, ist eine schwache Säure, deren (krystallisirbare) Alkalisalze schon durch Kohlensäure zersetzt werden. Das *Ammoniumsalz* zersetzt sich an der Luft schnell. Das *Baryumsalz*, $(C_{15}H_{19}O_2)_2Ba + 2H_2O$ (bei 100° wasserfrei), bildet kleine, weiſse Krystalle. Das *Silbersalz* entspricht der Formel $C_{15}H_{19}O_2Ag$. Der *Aethylester*, $C_{15}H_{19}O_2(C_2H_5)$, krystallisirt aus Ligroin in schönen, klinorhombischen Krystallen, der *Methylester* in langen, klinorhombischen Nadeln vom Schmelzp. 85 bis 86°. Beide werden durch Alkalien sehr schwer verseift, durch Schwefelsäure augenblicklich. Das *Anhydrid*, $(C_{15}H_{19}O)_2O$, wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° erhalten und scheidet sich aus Aether in kleinen, weiſsen Krystallen vom Schmelzp. 135° ab, die durch alkoholisches Kali schwer verseift werden. Das *Amid*, $C_{15}H_{19}O.NH_2$, bildet sich beim Erhitzen des Anhydrids mit gesättigter Ammoniaklösung im geschlossenen Rohr auf 110°; lange, weiſse, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 77°, die sich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Ligroin lösen und durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilösung nur spurenweise zersetzt werden. Das *Phenylhydrazid*, $C_{15}H_{19}O.NH{-}NHC_6H_5$, erhalten durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Anhydrid, bildet lange, bei 156° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Der Verbindung $C_{15}H_{20}O_2$ wird auf Grund der Camphersäureformel von Friedel die Constitutionsformel

$$C_8H_7{-}CH{<}\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\CH_2{-}CO\end{matrix}{>}COH{-}C_6H_5$$

zugeschrieben. *S.*

F. Stanley Kipping. Bromcamphersäure, ein Oxydationsproduct von π-Dibromcampher [1]. — Kipping und Pope haben gezeigt [2], daſs ein *optisch activer π-Dibromcampher*, Schmelzp. 152 bis 153°, durch mäſsige Erwärmung von Bromcamphersulfobromid dargestellt werden kann. Die weitere Untersuchung dieses Dibromcamphers ergab, daſs beim Kochen desselben mit concentrirter Salpetersäure theilweise Oxydation eintritt, und daſs beim Abkühlen und Zusatz von Wasser ein krystallinisches Product und ein dickes Oel sich ausscheiden. Das krystallinische Product scheidet sich aus Alkohol in Aggregaten von Nadeln aus und schmilzt bei 217° unter Zersetzung. Der Körper ist nicht mit dem von Wreden beschriebenen Bromcamphersäureanhydrid

---

[1] Chem. News 71, 122—123. — [2] Vgl. JB. f. 1894, S. 1731 f.

identisch, sondern hat eine abweichende Zusammensetzung, die der Formel $C_{10}H_{15}O_4Br$ entspricht, reagirt sauer gegen Lackmus, löst sich leicht in kalter Alkalicarbonatlösung und ist nur wenig löslich in Chloroform. Der Körper mufs deshalb als eine *Bromcamphersäure* betrachtet werden, welche mit der bis jetzt unbekannten Säure structurisomer ist, für welche die Verbindung von Wreden das Anhydrid ist. Bei mäfsigem Erhitzen mit Acetylchlorid wird die Säure in das gut krystallisirende, bei 155 bis 156° schmelzende *Anhydrid*, $C_{10}H_{13}O_3Br$, übergeführt, welches sich in kalter Natriumcarbonatlösung nicht löst. Erwärmt man die Säure wenige Minuten mit wässeriger Kalilauge, kühlt und säuert an, so entsteht kein Niederschlag, wiewohl die ursprüngliche Säure in kaltem Wasser wenig löslich ist. Auch durch alkoholisches Kali wird die Säure leicht angegriffen und dabei in einen sehr dicken, farblosen Syrup verwandelt, welcher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Derselbe ist mischbar mit Wasser, hat saure Reaction, löst sich unter Entwickelung von Kohlendioxyd in wässeriger Natriumcarbonatlösung und reducirt nicht Kaliumpermanganat. Vielleicht ist die Verbindung eine Hydroxysäure der Formel $C_{10}H_{16}O_5$. — Das hellgelbe Oel, welches zusammen mit der Bromcamphersäure entsteht, ist ein Gemisch. Erwärmt man es einige Zeit mit alkoholischem Kali und verdunstet darauf den Alkohol, so scheiden sich Krystalle der ursprünglichen π-Dibromcamphersäure ab, und die alkalische Lösung giebt beim Ansäuern einen krystallinischen *Nitrobromcampher*, $C_{10}H_{14}(NO_2)BrO$, der mit der bekannten Verbindung nicht identisch ist; er scheidet sich aus einem Gemisch von Petroleumäther und Chloroform in Nadeln vom Schmelzp. 133 bis 134° ab, ist löslich in wässeriger Kalilauge und Natriumcarbonatlösung, fast unlöslich in Wasser. *Min.*

F. Stanley Kipping. Derivate der π-Bromcamphersäure [1]. — Die früher [2] erwähnte syrupöse Säure, welche bei Behandlung von π-Bromcamphersäure mit alkoholischer Kalilauge entsteht, wurde in krystallinischer Form erhalten. Ihre Formel $C_{10}H_{16}O_5$ entspricht der Annahme, dafs die Säure eine *Hydroxycamphersäure* ist. Bei Erwärmung von π-Bromcamphersäure mit wässeriger Kalilauge entsteht zuerst eine Säure, die wahrscheinlich mit der durch alkoholische Kalilauge entstandenen *Hydroxycamphersäure* identisch ist. Bei längerer Einwirkung entsteht aus dieser eine Säure, $C_{10}H_{14}O_4$, die sich aus Wasser oder verdünntem Alkohol

[1] Chem. News 71, 256. — [2] Vgl. das vorangehende Ref.

in farnkrautähnlichen Formen, wahrscheinlich krystallwasserhaltig, abscheidet, aus einer Mischung von Chloroform und Benzol aber in durchsichtigen, wasserfreien, bei 165° schmelzenden Krystallen. Die Säure ist anscheinend eine gesättigte Verbindung, da ihre Lösung in Natriumcarbonat Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur nicht entfärbt. Geringe Mengen einer isomeren Säure entstehen, wenn man π-Bromcamphersäure mit Chinolin erhitzt; die Säure krystallisirt aus Wasser und verdünntem Alkohol, worin sie leicht löslich ist, in sternförmigen Gruppen oder sechsseitigen Tafeln, hat den Schmelzp. 226°, sublimirt unverändert, giebt beim Erwärmen mit Acetylchlorid kein Anhydrid, entfärbt in Sodalösung Kaliumpermanganat auch nach kurzem Kochen nicht und ist demnach wahrscheinlich eine gesättigte Lactonsäure. Die Säure vom Schmelzp. 165° wird durch warme, sehr verdünnte Salpetersäure leicht zu einer krystallinischen Säure der Formel $C_{10}H_{14}O_6$ oxydirt, die in Wasser sehr leicht löslich ist und daraus in sechsseitigen, anscheinend Krystallwasser enthaltenden Tafeln, aus ätherhaltigem Chloroform in glänzenden, bei 195° schmelzenden Prismen krystallisirt. Durch kurze Erwärmung mit Acetylchlorid wird die Säure in eine Substanz verwandelt, die in schönen, sechsseitigen Prismen, Schmelzp. 250°, krystallisirt, sich unter Aufbrausen in Natriumcarbonat löst und wahrscheinlich ein Anhydrid der Formel $C_{10}H_{12}O_5$ ist. — Die theoretischen Folgerungen aus diesen Versuchsergebnissen sollen an anderer Stelle erörtert werden. *Min.*

F. Stanley Kipping. Derivate der π-Bromcamphersäure [1]). — Die durch Oxydation von π-Dibromcampher bereitete *π-Bromcamphersäure*, $C_{10}H_{15}BrO_4$, giebt bei der Einwirkung von Alkali zunächst die *Lactonsäure*, $C_{10}H_{14}O_4$ (Schmelzp. 164 bis 165°), diese beim Erhitzen mit überschüssiger Kalilösung *π-Hydrocamphersäure*, $C_{10}H_{16}O_5$, die durch Acetylchlorid in ein *Acetylderivat ihrer Anhydride* übergeht. Dasselbe krystallisirt aus Petroleumäther in Prismen vom Schmelzp. 89 bis 90°, bildet aber noch eine andere Modification vom Schmelzp. 86 bis 87°. Bei der Destillation liefert die Hydroxysäure als Hauptproduct eine bei etwa 226° schmelzende *Lactonsäure*, $C_{10}H_{14}O_4$, welche mit der obigen isomer ist und auch aus π-Bromcamphersäure durch Erhitzen mit Chinolin, sowie durch Destillation der niedriger schmelzenden erhalten wird; beim Schmelzen mit Kali giebt sie die π-Hydroxysäure. Letztere Säure, sowie die Lactonsäure vom Schmelzp. 164 bis 165°, werden

[1]) Chem. News 72, 315.

durch Salpetersäure leicht zu einer Säure, $C_{10}H_{14}O_6$, oxydirt, die höher schmelzende Lactonsäure wird von Salpetersäure nicht angegriffen, giebt aber bei längerer Behandlung mit alkalischer Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° eine *Oxylactoncarbonsäure*, $C_{10}H_{14}O_5 + H_2O$, die aus heifsem Wasser in langen, dünnen Nadeln, aus einer Mischung von feuchtem Aether und Essigester in durchsichtigen, gegen 265° schmelzenden Prismen krystallisirt. Die Krystalle werden bei 100° unter Wasserverlust trübe. Dieselbe Säure bildet sich auch aus π-Dibromcamphersäure (s. den folgenden Artikel); da sie aus der beständigeren Lactonsäure entsteht, so nimmt wahrscheinlich die π-Hydroxylgruppe an der Lactonbildung Theil. Das Brom der π-Bromcamphersäure gehört hiernach wahrscheinlich einer CH_2Br-Gruppe an. *S.*

F. Stanley Kipping. π-Dibromcamphersäure und ihre Derivate [1]). — *π-Dibromcamphersäureanhydrid*, $C_{10}H_{12}Br_2O_3$, wird durch Behandlung von trockener π-Bromcamphersäure mit Brom und amorphem Phosphor erhalten und krystallisirt aus Chloroform in grofsen, durchsichtigen Tafeln, die gegen 210° ohne Zersetzung schmelzen, sich leicht in warmem Chloroform, sehr wenig in kaltem Aether, nicht in kaltem Wasser und kalter Sodalösung lösen. Durch Lösen des Anhydrids in heifser, concentrirter Salpetersäure und Eindampfen auf dem Wasserbade wird *π-Dibromcamphersäure*, $C_{10}H_{14}Br_2O_4$, in kleinen Blättchen erhalten. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 210 bis 211°, löst sich leicht in kaltem Aether, kaum in Chloroform und heifsem Wasser. In Sodalösung löst sie sich unter Aufbrausen; wird die Lösung einige Minuten erhitzt, so fällt beim Ansäuern π-Bromcamphansäure aus. Dibromcamphersäure ist bei 100° beständig, wird aber beim Schmelzen theils in ihr Anhydrid, theils in *π-Bromcamphansäure*, $C_{10}H_{13}BrO_4$, verwandelt. Zur Darstellung dieser Säure kocht man das Dibromanhydrid einige Stunden mit Wasser und etwas Alkohol; beim Abkühlen scheidet sie sich in farnkrautähnlichen, wasserhaltigen Krystallen aus, dagegen aus heifsem Wasser oder einer Mischung von Chloroform und Essigester in wasserfreien Krystallen. Sie schmilzt bei 176 bis 177° und löst sich in Sodalösung unter Aufbrausen. Wird Dibromcamphersäure längere Zeit mit Wasser gekocht oder mit Kalilösung erhitzt, so wird sie in die im vorigen Artikel beschriebene Säure vom Schmelzp. 265° verwandelt. *S.*

---

[1]) Chem. News 72, 315.

F. Stanley Kipping. w-Bromcamphersäure[1]. — Als w-*Bromcamphersäure*, $C_{10}H_{15}BrO_4$, bezeichnet der Verfasser eine Säure, welche aus Wreden's Bromcamphersäureanhydrid durch Hydrolyse mittelst concentrirter Salpetersäure in kleiner Menge gewonnen wird und aus einer Mischung von Chloroform und Aether in grofsen, durchsichtigen, rhombischen Pyramiden krystallisirt. Sie schmilzt unter geringer Zersetzung bei 195 bis 196°, löst sich leicht in Aether, kaum in Benzol und Chloroform. Durch Sodalösung wird sie schnell in gewöhnliche Camphersäure, durch kurzes Erhitzen mit Acetylchlorid in das ursprüngliche Anhydrid übergeführt. Letzteres giebt bisweilen mit Chloroform stark übersättigte Lösungen, die zuletzt mit explosiver Heftigkeit krystallisiren. Aschan's[2]) l-Bromisocamphersäure scheint von der vorstehend beschriebenen verschieden zu sein. *S.*

F. Stanley Kipping und William J. Pope. π-Chlorcamphersäure[3]. — Optisch inactives Camphersulfochlorid giebt bei der Destillation ein Gemenge von Oel und π-*Chlorcampher*[4]. Wird dieses Gemenge mit Salpetersäure erhitzt, so wird das Oel schnell oxydirt und gelöst, langsamer der π-Chlorcampher. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich ein Oel aus (π-Chlor-α-nitrocampher?) und Krystalle von inactiver π-*Chlorcamphersäure*, $C_{10}H_{15}ClO_4$. Diese Säure ist der π-Bromcamphersäure sehr ähnlich. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, glänzenden Prismen von etwa 195° Schmelzp., löst sich sehr wenig in heifsem Wasser, kaum in Chloroform, leicht in Aether, Methylalkohol und Chloroform. Von Aschan's Chlorcamphersäure ist sie jedenfalls verschieden. *S.*

A. Michael und John E. Bucher. Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Säuren der Acetylenreihe[5]. — Durch Erhitzen von Acetylendicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 100° entsteht das *Anhydrid der Acetoxymaleïnsäure*:

```
CH3CO.O.C——CO\
        ||      >O,
        CH—CO/
```

als krystallinische, bei 89 bis 91° schmelzende Substanz, die mit kaltem Wasser in Essigsäure und Oxalessigsäure, mit Alkohol in die Ester dieser beiden Säuren übergeht. Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf symmetrischen Dibrombernsteinsäureester (Schmelzp. 58°) entsteht ein Gemisch von 80 Proc. unsymmetri-

[1]) Chem. News 72, 315. — [2]) JB. f. 1894, S. 994 (Ber. 27, 2112) u. Ber. 28, Ref. 922. — [3]) Chem. News 72, 316. — [4]) JB. f. 1893, S. 1541. — [5]) Ber. 28, 2511—2512.

schem Diäthoxybernsteinsäureester und 20 Proc. Aethoxymaleïn- oder -fumarester. Alkoholisches Natron führt beide in das Natriumsalz der *Diäthoxybernsteinsäure*, $COOH-CH_2-C(OC_2H_5)_2COOH$, über, die bei längerem Stehen im Vacuum, schnell bei 100° unter Aetherverlust in *Oxalessigsäure* übergeht. Ebenso verläuft die Verseifung der Aethoxyfumarsäureester von Nef[1]), die Oxalessigsäure entsteht hierbei nicht direct. Ganz anders wirkt Essigsäureanhydrid auf Phenylpropiolsäure, indem neben Anhydridbildung noch Polymerisation eintritt; die resultirende, bei 253° schmelzende Verbindung ist das Anhydrid einer nur in ihren Salzen existirenden Säure. *S.*

Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

Th. Purdie und H. W. Bolam. Optisch active Methoxy- und Propoxybernsteinsäuren[2]). — Die optisch activen *Methoxybernsteinsäuren* können vortheilhafter als durch die Cinchoninsalze[3]) mittelst der Strychninsalze getrennt werden, da diese sämmtlich krystallisirbar sind. Da das saure Strychninsalz der d-Säure weit löslicher ist als alle anderen, so geht man am besten von den sauren Strychninsalzen aus und versetzt deren Lösung mit einem Keim des sauren l-Salzes. Nach 24 Stunden ist ein Theil des entsprechenden Salzes in Tafeln auskrystallisirt; man neutralisirt dann die Lösung mit Strychnin und impft sie mit neutralem Salz der d-Säure, worauf dasselbe Salz in langen, dünnen Nadeln abgeschieden wird. Aus der Mutterlauge wird das Säuregemisch regenerirt und aufs Neue getrennt. Die aus den isolirten Säuren dargestellten Kaliumsalze besafsen dieselbe Rotation wie die aus den Cinchoninsalzen gewonnenen. Die specifische Drehung der freien Säuren ändert sich mit der Temperatur und der Concentration nur wenig, dagegen stark mit der Natur des Lösungsmittels, wie folgender Auszug aus der betreffenden Tabelle zeigt:

	Lösung in Wasser	Lösung in Aceton	Lösung in Essigester
d-Säure . . .	$[\alpha]_D^{15^0} = + 32,59^0$	$[\alpha]_D^{11^0} = + 57,10^0$	$[\alpha]_D^{11^0} = 63,48^0$
l-Säure . . .	$[\alpha]_D^{15^0} = - 32,70^0$	$[\alpha]_D^{11^0} = - 56,25^0$	$[\alpha]_D^{11^0} = - 61,90^0$

[1]) JB. f. 1893, S. 733. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 944—956. — [3]) JB. f. 1893, S. 770.

Propoxybernsteinsäure, $C_7H_{12}O_5$, wird wie die Meth- und Aethoxybernsteinsäure [1]) durch Einwirkung von Natriumpropylat und Propylalkohol auf *Fumarsäurepropylester* — eine Flüssigkeit vom Siedep. 243 bis 245° — oder auf Maleïnsäureanhydrid bereitet. Sie krystallisirt in warzenartigen Gruppen und schmilzt bei 73 bis 75°. Ihr *Kaliumsalz* stellt einen schwer krystallisirenden Syrup dar; das *Ammoniumsalz* krystallisirt aus der syrupösen Lösung in Nadeln. Das *Calciumsalz* ist ein schwer löslicher Niederschlag (100 g Wasser lösen bei 17° 0,29 g); das *Baryumsalz* krystallisirt in wasserhaltigen, glänzenden Tafeln, die sich in kaltem Wasser leichter als in heifsem lösen; das *Zinksalz* krystallisirt aus concentrirter Lösung in sehr zerfliefslichen Nadeln. Die *Spaltung der racemischen Propoxybernsteinsäure* in ihre Componenten kann in derselben Weise ausgeführt werden wie der Methoxysäure, oder vermittelst der neutralen Strychninsalze, indem auch das neutrale Salz der l-Säure vor dem der d-Säure auskrystallisirt, und zwar entweder in Nadelbüscheln, die bei 82° schmelzen, dann wieder fest werden und bei 104° schmelzen, oder in Tafeln vom Schmelzp. 112 bis 113°. Es ist also dimorph. Beide Formen schmelzen, nachdem sie einige Zeit bei 100° getrocknet sind, bei 108 bis 109°. Aus den umkrystallisirten Strychninsalzen werden die Calciumsalze und hieraus die freien Säuren dargestellt. Sie hinterbleiben beim Verdunsten ihrer Lösungen in Wasser oder Aether syrupförmig und krystallisiren nur langsam. Die zerfliefslichen Krystalle haben keinen scharfen Schmelzpunkt, die l-Säure bei etwa 67°, die d-Säure bei 63 bis 66°. Die specifische Drehung in wässeriger Lösung ist $[\alpha]_D^{12^0} = -36{,}40^0$ resp. $+36{,}04^0$, in Aceton $[\alpha]_D^{12^0} = -63$ bis 64^0. Die Concentration hat nach der gegebenen Tabelle keinen merklichen Einflufs. Die *Salze der activen Propoxybernsteinsäuren* drehen in demselben Sinne wie die Säuren. Das *saure Kaliumsalz* hat $[\alpha]_D^{18^0} = +32{,}30^0$ ($c = 3{,}8152$), das *neutrale Kaliumsalz* hat $[\alpha]_D^{18^0} = +17{,}26^0$ ($c = 3{,}665$) resp. $+18{,}69^0$ ($c = 1{,}8325$). Das *neutrale Calciumsalz* ist ungefähr 12 mal löslicher als das inactive (100 g Wasser lösen bei 17° 3,44 g). Seine Drehung ist $[\alpha]_D^{12^0} = -14{,}49^0$ ($c = 2{,}6030$) resp. $= +14{,}18^0$ ($c = 1{,}9394$). Das *neutrale Baryumsalz* bildet krystallinische Blättchen; $[\alpha]_D^{18^0} = -10{,}00^0$ ($c = 3{,}649$) resp. $= -10{,}45^0$ ($c = 1{,}4596$). — Am Schlufs wird das Verhältnifs der Drehungen der homologen Alkyloxybernsteinsäuren und ihrer Salze zu einander besprochen. *S.*

[1]) JB. f. 1885, S. 1369.

Th. Purdie und S. Williamson. Ester der optisch activen Methoxy- und Aethoxybernsteinsäuren[1]. — *Ester von Alkyloxysäuren* sind bisher nicht auf ihre Drehung untersucht, überhaupt kaum bekannt. Andreoni[2]) giebt an, Aethoxybernsteinsäureester durch Einführung von Natrium in Aepfelsäureester und Behandlung des Productes mit Jodäthyl erhalten zu haben, giebt jedoch keine Analyse. Die Verfasser erhielten bei der Wiederholung dieses Versuches den gesuchten Ester nicht, ebenso wenig den Methylester. Der stark rechtsdrehende Chlorbernsteinsäureester von Walden gab mit Natriummethylat nicht Methoxybernsteinsäureester, sondern nur Fumarsäureester. Acetyläpfelsäuremethylester[3]) giebt bei der Behandlung mit Natriummethylat zwar als Hauptproduct Methoxybernsteinsäuremethylester, allein derselbe ist optisch inactiv. Die gesuchten Ester wurden deshalb aus den activen Alkyloxybernsteinsäuren (vgl. den vorangehenden Artikel) dargestellt. Die Spaltung der *Methoxybernsteinsäure* geschah in etwas anderer Weise als früher, indem 2 Mol. inactive Säure mit 3 Mol. Strychnin gelöst wurden. Es krystallisirt zuerst das sehr schwer lösliche, neutrale l-Salz in grofsen, quadratischen Tafeln aus; dann wird die Mutterlauge mit Strychnin neutralisirt und giebt nun zunächst noch l-Salz, dann neutrales d-Salz (lange, dünne Nadeln). Sie werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Spaltung der *Aethoxybernsteinsäure* konnte in der Gestalt der freien Säure, des sauren Ammoniumsalzes oder des Zinksalzes nicht bewirkt werden; trotz Einbringung activer Keime schieden sich stets inactive Verbindungen aus. Sie geschah alsdann ebenfalls mittelst der *Strychninsalze*, welche folgende Eigenschaften besitzen. *Neutrales d-Salz*, rechtwinklige Tafeln, in Wasser schwer löslich (in etwa 50 Thln. bei gewöhnlicher Temperatur). *Neutrales l-Salz*, Bündel dünner, atlasglänzender Nadeln, leichter löslich. *Saures d-Salz*, sehr löslich; scheidet sich aus sehr concentrirten Lösungen nur schwer als feines, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver aus. *Saures l-Salz*, krystallisirt leicht in kleinen, strahligen Gruppen weicher, seidenartiger Nadeln, viel weniger löslich als das vorige, aber löslicher als beide neutrale Salze. Es werden drei Methoden der Trennung beschrieben. Die *specifische Drehung der Strychninsalze* der Meth- und Aethoxybernsteinsäure setzt sich entsprechend dem Oudemans'schen Gesetz aus der Drehung der Componenten zusammen. Die

---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 957—982. — [2]) JB. f. 1880, S. 818. — [3]) Anschütz, JB. f. 1885, S. 1371.

specifische Drehung des Strychninions ist nach der von Hädrich[1]) zu — 113° ermittelten Molekularrotation $= -\frac{113.100}{335} = -33{,}73°$, die des normalen Methoxybernsteinsäureions = 14,86, des normalen Aethoxybernsteinsäureions = 22,41°, des sauren = 36,07°. Aus diesen Zahlen sind die der Columne „berechnet" abgeleitet:

Name des Salzes	Wassergehalt	$[\alpha]_D$ berechnet	$[\alpha]_D$ gefunden
Neutrales Strychninsalz der l-Methoxysäure	$7 H_2O$	— 30,35°	— 29,68° ($c = 3{,}7065$)
Saures Strychninsalz der l-Aethoxysäure	$2 H_2O$	— 34,49°	— 32,44° ($c = 7{,}614$) — 34,07° ($c = 3{,}0456$) — 34,89° ($c = 1{,}2182$)
Neutrales Strychninsalz der d-Aethoxysäure	$6 H_2O$	— 22,91°	— 22,33° ($c = 2{,}1275$)
Neutrales Strychninsalz der l-Aethoxysäure	$4 H_2O$	— 31,55°	— 29,54° ($c = 7{,}828$) — 31,62° ($c = 3{,}131$) — 33,95° ($c = 1{,}252$)

Die *sauren Ammoniumsalze* der d- und l-Aethoxybernsteinsäure, deren specifische Drehung mit zunehmender Verdünnung etwas steigt [von 27,60° ($c = 18{,}75$) bis 29,49° ($c = 4{,}90$)] sind äufserlich nicht zu unterscheiden. Sie krystallisiren nach Messungen von H. Marshall im rhombischen System $a:b:c = 0{,}7877:1:1{,}3764$. Beobachtete Formen: $c = (001)$, $q = (011)$, $q' = (012)$, $r = (101)$. Vollkommen spaltbar nach (010). Winkel $c:q$ im Mittel = 54° 0′, $c:r$ im Mittel = 60° 13′. Grofse, klare Krystalle, meist tafelförmig nach c. Eine Spaltplatte zeigt im convergenten Licht die Interferenzfigur der rhombischen Krystalle. Optische Axenebene c, scheinbarer Axenwinkel etwa 20°, Doppelbrechung stark, negativ, $\rho < v$. Die freien *Aethoxybernsteinsäuren* sind sehr hygroskopisch, schmelzen unscharf bei 76 bis 80° und zeigen mit zunehmender Verdünnung steigende Drehung und zwar in Wasser 34,41 bis 34,73°, in Chloroform 39,40 bis 47,75°, in Alkohol 60,57°, in Aceton 63,39 bis 66,48°, in Essigester 69,94 bis 70,52°. Die Ester der Meth- und Aethoxybernsteinsäuren können durch Erhitzen der Säuren mit den Alkoholen im zugeschmolzenen Rohre auf 175 bis 180° erhalten werden, jedoch ist zur Darstellung die Einwirkung der Jodalkyle auf die Silbersalze vorzuziehen, weil sie eine viel

[1]) JB. f. 1893, S. 63.

bessere Ausbeute (bis 88 Proc. der berechneten) giebt. Die Isopropyl- und Isobutylester zersetzten sich bei der Darstellung zum Theil unter Bildung von Kohlenwasserstoffen (Propylen u. s. w.) und Jod; sie sind daher nicht rein gewonnen und ihre Drehung nur als approximativ anzusehen, aber doch wohl annähernd correct, da die Zahlen für die d- und l-Ester ziemlich übereinstimmen. Letzteres gilt auch für die anderen Ester, soweit solche Bestimmungen vorliegen. Den Drehungswerthen ist nachstehend noch das „Asymmetrieproduct" $P.10^6$ beigefügt (S. 979 des Originals):

		$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D \frac{M}{100}$	$P.10^6$
Methoxysuccinate des	Methyls	52,51	92,42	106
	Aethyls	50,11	102,22	122
	Propyls	45,21	104,80	125
	n-Butyls	41,63	108,24	121
Aethoxyderivate des	Methyls	60,98	115,86	32
	Aethyls	55,48	120,95	59
	Propyls	51,25	126,08	76
	n-Butyls	46,43	127,22	85
	Isopropyls	50,67	124,65	—
	Isobutyls	53,00	145,22	—

Bezüglich der ausführlichen Discussion der Resultate sei auf die Abhandlung verwiesen. *S.*

Rud. Fittig und Adolf Wolff. Ueber die Isopropylglutolactonsäure und die Constitution der Terpenylsäure [1]). — Zur Prüfung der von Fittig vermuthungsweise aufgestellten Formel der *Terpenylsäure*, $(CH_3)_2CH{-}C(COOH){-}CH_2{-}CH_2{-}CO$ (C und CO durch O verbunden), stellten die Verfasser eine Säure dieser Constitution, welche sie *Isopropylglutolactonsäure* nennen, synthetisch dar. Sie erwies sich als ganz verschieden von der Terpenylsäure, für welche demnach die Formel Wallach's, $(CH_3)_2C{-}CH(CH_2COOH){-}CH_2{-}CO$ (C und CO durch O verbunden), an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Dieselbe Formel ist auch, wiewohl ohne ausreichenden Beweis, von Schryver [2]) publicirt worden. Zur Darstellung der Isopropylglutolactonsäure wurde von der *δ-Dimethyllävulinsäure*, $(CH_3)_2CH{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$, ausgegangen, diese jedoch

[1]) Ann. Chem. 288, 176—191. — [2]) JB. f. 1893, S. 787.

der geringen Ausbeute wegen, nicht auf dem früher[1]) beschriebenen Wege, sondern aus *βγ-Dibromisoheptansäure*, $(CH_3)_2CH-CHBr-CHBr-CH_2-COOH$, dargestellt. Zur Gewinnung der letzteren Säure wurde βγ-Isoheptensäure in Schwefelkohlenstofflösung mit der berechneten Menge Brom im zerstreuten Tageslicht unter Eiskühlung und sorgfältigem Ausschlufs von Feuchtigkeit bromirt. Die durch Verflüchtigung des Schwefelkohlenstoffs im Vacuum erhaltene und einmal umkrystallisirte Säure bildet schöne, bei 102 bis 103° schmelzende Tafeln, die nach Feurer dem monosymmetrischen System angehören. $a : b : c = 0{,}732 : 1 : 0{,}641$; $\beta = 67^0 15'$. Beobachtete Formen $\infty \bar{P} \infty$, $0P$, ∞P, $\bar{P}\infty$, $^3/_2\bar{P}\infty$. Winkel $\infty\bar{P}\infty : 0P = 67^0 15'$, $\infty\bar{P}\infty : \infty P = 62^0 10'$, $\bar{P}\infty : 0P = 49^0 25'$. Meist tafelförmig nach $0P$. Sehr gut spaltbar nach $0P$. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird die Säure in Isoheptenlacton (Hauptproduct), Oxyisoheptolacton und δ-Dimethyllävulinsäure übergeführt. Für die Darstellung der letzteren Säure ist es zweckmäfsiger, die Dibromsäure mit einer Lösung von etwas mehr als 2 Mol. Natriumcarbonat sechs bis sieben Stunden zu kochen[2]); durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether werden ca. 68 Proc. der berechneten Menge an Dimethyllävulinsäure gewonnen. *Salze der Dimethyllävulinsäure.* Das *Calciumsalz*, $(C_7H_{11}O_3)_2Ca + 3H_2O$[3]), krystallisirt aus der nicht zu weit concentrirten Lösung in feinen Nadeln, die an trockener Luft rasch verwittern. Beim vollständigen Eindampfen hinterbleibt es als Gummi. Auch in absolutem Alkohol leicht löslich. Das *Silbersalz*, $C_7H_{11}O_3Ag$, kann aus heifsem Wasser in glänzenden Schuppen krystallisirt erhalten werden. Durch Behandlung der Dimethyllävulinsäure mit Cyankalium und Salzsäure in der aus der Abhandlung zu ersehenden Weise und Erhitzen des entstandenen Nitrils mit Salzsäure wird neben einem festen Körper, der das intermediäre Amid der Isopropylglutolactonsäure darstellt, diese Säure selbst zunächst als ein Syrup, dann nach der Abscheidung ihres Baryumsalzes aus der wässerigen Lösung durch Alkohol (das Baryumsalz der beigemischten unveränderten

---

[1]) JB. f. 1894, S. 844. — [2]) In der Kälte wirkt Natriumcarbonat ($^3/_4$ Mol.) auf das Dibromid lediglich unter Bildung des schwer löslichen Natriumsalzes ein; in gelinder Wärme entsteht ein Gemenge von gebromtem und ungesättigtem Lacton. — [3]) Die zweite Analyse des Salzes ergab nicht, wie angegeben, 14,56, sondern 4,56 Proc. Wasser; dies mufs bemerkt werden wegen der anscheinenden Uebereinstimmung mit dem berechneten Gehalt (14,21 Proc.). Der Grund der Abweichung ist die rasche Verwitterung des Salzes (es hatte fünf Tage an der Luft gelegen).

Ketonsäure bleibt hierbei gelöst) aus diesem Salze krystallisirt gewonnen. Man wäscht sie mit warmem Ligroin, löst sie in Aether und scheidet sie durch Zusatz von nicht zu viel Ligroin wieder krystallisirt aus. Die *Isopropylglutolactonsäure*, $(CH_3)_2CH$ $-C(COOH)-CH_2-CH_2-CO$ (mit O-Brücke zwischen C und CO), bildet kleine, farblose (monokline?) Krystalle vom Schmelzp. 67 bis 68°. Sie ist luftbeständig, aber in Wasser sehr leicht löslich. Aus dieser Lösung krystallisirt sie nach vollständigem Verdunsten des Wassers. Hiernach ist sie von der Terpenylsäure und den anderen Isomeren verschieden. Als einbasische Lactonsäure giebt sie mit Carbonaten in der Kälte neutrale Salze mit 1 Aeq. Metall, beim Kochen mit starken Basen aber Salze der zweibasischen *Isopropyloxyglutarsäure*, $(CH_3)_2CH$ $-C(OH)COOH-CH_2-CH_2-COOH$. *Salze der Isopropylglutolactonsäure. Baryumsalz*, $(C_8H_{11}O_4)_2Ba + 2H_2O$. In Büschel gruppirte federförmige Krystalle oder (monokline?) Prismen, in Wasser leicht löslich. *Calciumsalz*, $(C_8H_{11}O_4)_2Ca + 2^1/_2H_2O$. Harte Krusten oder strahlig vereinigte Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser, in heifsem nicht merklich leichter als in kaltem. *Silbersalz*, $C_8H_{11}O_4Ag$, voluminöser Niederschlag, der sich in Wasser ziemlich leicht löst und beim Erkalten der heifsen Lösung kugelige Krystallaggregate giebt. *Salze der Isopropyloxyglutarsäure.* Das *Baryumsalz*, $C_8H_{12}O_5Ba$, bei 200° getrocknet, hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung im Vacuum als amorphe Masse. Es ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem, in Alkohol unlöslich. Das *Calciumsalz*, $C_8H_{12}O_5Ca + 3H_2O$, hinterbleibt beim Verdunsten in Krusten undeutlicher Krystalle. Es ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt nicht beim Erkalten der zur Salzhaut eingedampften Lösung. Das *Silbersalz*, $C_8H_{12}O_5Ag_2$, ist ein feinkörniger, in Wasser schwer löslicher Niederschlag. — Das oben erwähnte *Isopropylglutolactonsäureamid*, $C_8H_{13}NO_3$, erhält man in ziemlicher Menge, wenn man das rohe Cyanhydrin nur etwa 20 Minuten mit concentrirter Salzsäure erwärmt. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in Aether ist es leicht zu isoliren und zu reinigen. Aus Wasser krystallisirt es in wasserklaren, luftbeständigen, kurzprismatischen Krystallen vom Schmelzp. 148,5°, die nach v. Seyfried dem monoklinen System angehören: $a : b : c = 0{,}7771 : 1 : 0{,}7638$; $\beta = 54^0 34'$. Beobachtete Formen: $c = (001)$, $o = 1\bar{1}1$, $p = (110)$, $r = (\bar{1}01)$, $a = (100)$. Winkel: $p : p = 64^0 40'$, $p : c = 60^0 40'$, $o : c = 67^0 1'$. Die Flächen reflectiren gut. Spaltbar vollkommen nach c. Auslöschungsschiefe auf den Prismenflächen ca. $10^0 8'$ gegen die Verticalaxe im stumpfen Winkel der

Prismenfläche. Die wässerige Lösung des Amids reagirt neutral und löst auch bei längerem Erwärmen nur Spuren von Baryumcarbonat auf. Beim Kochen mit Barytwasser wird es unter Abgabe von Ammoniak langsam in isopropyloxyglutarsauren Baryt verwandelt. *S.*

M. Senkowski. Zur Kenntnifs der Constitution der Cholsäure[1]. — Verfasser beobachtete, dafs die durch kurzes Kochen von *Cholsäure* mit Essigsäureanhydrid entstehende harzige Masse, in Chloroform gelöst, zugesetztes Brom erst nach längerer Zeit entfärbte unter gleichzeitiger Entwickelung von Bromwasserstoff, so dafs sich wahrscheinlich ein Substitutionsproduct bildet. Ebenso erhielt Landsteiner[2] aus Dehydrochol- und Biliansäure mit Brom nur Substitutionsproducte. Dies veranlafste ihn, die Oxydation der Cholsäure in alkalischer Lösung mit Permanganat noch einmal zu untersuchen, um eventuell eine aromatische Säure aufzufinden. In der That gelang es, in den Oxydationsproducten *Phtalsäure* aufzufinden und nach Ueberführung in das Anhydrid (Schmelzp. 128°) durch Bildung von Fluoresceïn nachzuweisen. Die Cholsäure enthält demnach einen aromatischen Kern. *S.*

E. Vahlen. Die specifische Rotation der Cholalsäure, Choleïnsäure und Desoxycholsäure[3]. — Nach einer Einleitung, in welcher sich der Verfasser über den Zusammenhang zwischen optischer Isomerie und den in den Lebewesen ablaufenden chemischen Processen verbreitet, wird die sehr umständliche Darstellung der *Cholalsäure* bezw. ihre Trennung von der *Choleïnsäure* im Detail beschrieben, wobei zugleich auf die früheren Angaben von Strecker, Hoppe-Seyler, Mylius, Lassar-Cohn, Tappeiner und Latschinoff Bezug genommen wird. Ein Auszug läfst sich hiervon nicht geben. Die Untersuchung der Drehung ergab folgende, den Tabellen entnommene Resultate. 1. *Cholalsäure (Cholsäure).* Das benutzte Präparat war in glashellen Tetraëdern krystallisirt und zeigte, vorsichtig bis 150° getrocknet, den Schmelzp. 195°. Für die specifische Drehung in (97 volumproc.) alkoholischer Lösung ergab sich als Mittel $[\alpha]_D = 37{,}016450°$[4]. Die frisch krystallisirte Säure, welche 10,13 Proc. = 1 Mol. Krystallalkohol enthält, ergab $[\alpha]_D = 31{,}55076°$ (wobei eine geringe Zunahme der specifischen Drehung mit Abnahme der Concentration und Temperatur stattzufinden scheint). Hieraus würde sich für

---

[1] Wien. Akad. Ber. 104, 803—805; Monatsh. Chem. 17, 1—3. — [2] JB. f. 1894, S. 1006. — [3] Zeitschr. physiol. Chem. 21, 253—273. — [4] Da alle Drehungen rechte sind, ist das +-Zeichen fortgelassen.

die alkoholfreie Cholalsäure $[\alpha]_D = 35{,}10749^0$ berechnen, also fast 2 Proc. weniger als bei directer Bestimmung. Hoppe-Seyler fand für die krystallisirte Säure 31,2°, für die alkoholfreie 49,4° (was beinahe mit der Drehung der Choleïnsäure übereinstimmt). 2. *Cholalsaures Kalium.* Es wurden theils wässerige Lösungen des durch Aether aus der stark concentrirten alkoholischen Lösung gefällten Salzes, theils Lösungen von Cholalsäure in der berechneten Menge wässeriger Kalilösung benutzt. Die specifische Drehung wächst etwas mit abnehmender Concentration, ohne dafs jedoch alle Bestimmungen diesem Verhältnifs genau entsprechen. Als Minimum wurde $[\alpha]_D = 26{,}50563$[1]), als Maximum = 31,3529 gefunden. Die hieraus berechnete Drehung der freien Säure würde zwischen 29,044 und 34,355 liegen. In alkoholischer Lösung ist die Drehung des Kaliumsalzes stärker, so dafs sich daraus für die freie Säure $[\alpha]_D = 34{,}2658$ berechnet. 3. *Cholalsaures Natrium* zeigt Drehungen, die innerhalb der für das Kaliumsalz angegebenen Grenzen fallen. Die Berechnung des molekularen Drehungsvermögens ergiebt für beide Salze bei gleichen Concentrationen annähernd gleiche Werthe. 4. *Choleïnsäure* ist auf ihre optische Activität bisher nicht untersucht worden. Die Säure besafs die von Latschinoff angegebene Krystallform und schmolz bei 182 bis 185°. Die specifische Drehung, in alkoholischer Lösung bestimmt, variirte zwischen $[\alpha]_D = 48{,}8677$ und $52{,}4899^0$ für Lösungen von 2,46876 resp. 0,69442 Proc., so dafs eine Zunahme der Drehung mit abnehmender Concentration stattfindet. 5. *Desoxycholsäure* wurde wie von Mylius[2]) aus gefaulter Galle gewonnen und stellte nach der Reinigung, bezüglich deren auf das Original verwiesen werden mufs, einen amorphen Niederschlag dar, der bei 153 bis 155° schmolz. Sie löste sich in Aether und schied sich daraus beim Verdunsten in mikroskopischen Prismen aus, die ebenfalls bei 153 bis 155° schmolzen. Aus 3 Liter Galle wurden 0,5 g dieser Substanz erhalten. Sie zeigte in alkoholischer Lösung die specifische Drehung $[\alpha]_D = 49{,}86111$. *S.*

---

[1]) Hoppe-Seyler hat für annähernd dieselbe Concentration (6 Proc.) die Drehung 28,2° gefunden. — [2]) JB. f. 1886, S. 1448; vgl. Latschinoff, JB. f. 1887, S. 2332; Mylius, JB. f. 1887, S. 2333; Lassar-Cohn, Zeitschr. physiol. Chem. 17, 609; JB. f. 1892, S. 2219; ferner: JB. f. 1894, S. 1007.

Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff.

L. Magnier de la Source. Ueber einige Reactionen der Weinsäure und ihrer Alkalisalze[1]). — Der Verfasser beschreibt eine Reihe von Reactionen der Weinsäure und ihrer Kaliumsalze mit Kaliumacetat, Essigsäure, Calciumsulfat, Kaliumsulfat und Chlorkalium in verschiedenen Combinationen und unter verschiedenen Temperaturverhältnissen. Dieselben lassen sich in abgekürzter Form nicht wiedergeben und dürften ihre Erklärung in den unter den Bedingungen der Dissociation, Löslichkeit und Flüchtigkeit der vorhandenen Stoffe eintretenden Gleichgewichtszuständen finden. *S.*

L. Marchlewski. Ueber Racemie[2]). — In der 34. Abhandlung von Wallach[3]) über Terpene und ätherische Oele wird in einem „Ueber Racemie" betitelten Anhange über Versuche von Liebisch berichtet, die sich auf die Volumverhältnisse racemischer Formen im Vergleich mit denen ihrer Componenten beziehen und ergeben haben, dafs die Vereinigung von optischen Isomeren meistens unter Contraction stattfindet; im Falle der Traubensäure betrug die Contraction nahezu 1 Proc. Der Verfasser erinnert daran, dafs er aus seinen Versuchen[4]) über die specifischen Volume von Weinsäure- und Traubensäurelösungen ebenfalls auf eine Contraction geschlossen hat. *S.*

K. von Kraatz-Koschlau. Beiträge zur Kenntnifs der Rechtsweinsäure und ihrer Salze[5]). — *Rechtsweinsäure.* Die Aetzfiguren auf a (100), mit Wasser oder concentrirter Essigsäure erhalten, zeigen rechts und links ungleiche Prismenflächen; die Auflösung mikroskopischer Krystalle ist deutlich verschieden an den beiden Enden der Axe b, am langsamsten auf (100). *Saures Ammoniumsalz.* Rhombisch-hemiëdrisch. $a:b:c = 0,6931:1:0,7100$. Beobachtete Formen $m = (110)$, $n = (120)$, $q = (011)$, $u = (021)$, $v = (031)$, $o = (111)$, $b = (010)$. Winkel $m:m = 69^0 27'$, $q:q = 70^0 45'$. Aus Lösungen mit starkem Ueberschufs von Weinsäure scheinbar holoëdrische Krystalle, aus Lösungen mit Zusatz von Ammoniumcarbonat Krystalle ohne o. Vollkommen spaltbar nach (001). Nach Aetzfiguren auf b (010), mit Wasser erhalten, findet leichteste Auflösung auf den Prismenflächen statt. Ebene der optischen Axen (001), erste Mittellinie b, durch (010) die Axen

---

[1]) Compt. rend. 121, 774—776 u. 848. — [2]) Ber. 28, 1611—1612. — [3]) Ann. Chem. 286, 134. — [4]) JB. f. 1892, S. 162. — [5]) Zeitschr. Kryst. 24, 633—635 aus der Inaug.-Diss. München, 1892.

nur in Oel sichtbar, $H_a = 85^0 20'$; $\varrho > v$. Doppelbrechung negativ. *Saures Kaliumsalz.* Gleicht dem Ammoniumsalz, *u* fehlt. $a:b:c = 0,7148:1:0,7314$. Winkel $m:m = 71^0 7'$, $q:q = 72^0 22'$. *Neutrales Ammoniumsalz.* $a:b:c = 1,1435:1:0,4299$; $\beta = 92^0 15'$. Beobachtete Formen $a = (100)$, $c = (001)$, $q = (011)$, $r = (10\bar{1})$, $\varrho = (101)$, $o = (111)$, $\omega = (11\bar{1})$. Selten regelmäſsig hemimorph (an einem Ende der *b*-Axe nur *q*, am anderen nur *o* und ω). Polarpyroelektrisch; der analoge Pol ist das linke Ende der *b*-Axe. *Neutrales Kaliumsalz* (wasserfrei). $a:b:c = 3,0741:1:3,9341$; $\beta = 90^0 49'$. Beobachtete Formen $a = (100)$, $b' = (0\bar{1}0)$, $c = (001)$, $r = (10\bar{1})$, $\varrho = (101)$, $o = (111)$. Spaltbar nach *a* und *c*. Pyroelektrisch wie das vorige Salz. *Strontiumsalz*, $C_4H_4O_6Sr + 3H_2O$. $a:b:c = 0,7428:1:0,6393$; $\beta = 102^0 0'$. Beobachtete Formen $a = (100)$, $c = (001)$, $r = (101)$, $\varrho = (10\bar{1})$, $b = (010)$, $m = (110)$, $o = (1\bar{1}1)$, $\omega = (1\bar{1}\bar{1})$. Der analoge Pol der elektrischen Axe links. Auch von den beiden letzten Salzen sind Aetzfiguren abgebildet. Nach Obigem zeigen die neutralen Salze eine gewisse Aehnlichkeit der Krystallform und Uebereinstimmung der Pyroelektricität mit der Rechtsweinsäure selbst, während die sauren Salze sehr abweichen. S.

Ph.-A. Guye und J. Fayollat. Beitrag zum Studium der Weinsäureester[1]). — Die Untersuchung bezweckt die nähere Kenntniſs, besonders der optischen Eigenschaften der substituirten Weinsäureester von unsymmetrischer Structur, die dadurch entstehen, daſs entweder nur ein Hydroxylwasserstoff durch ein Säureradical ersetzt wird oder beide durch verschiedene Radicale. I. *Ester mit einem sauren Radical*, COOR–CH(OA)–CH(OH)–COOR. Durch Betrachtungen über die durch den Eintritt des Radicals A bewirkte Verschiebung des Schwerpunktes in Bezug auf die Symmetrieebenen des Kohlenstofftetraëders, welche sich im Auszuge und ohne die graphischen Darstellungen nicht wiedergeben lassen, kommen die Verfasser zu folgenden Schlüssen: 1. Die Derivate der Rechtsweinsäureester mit einem sauren Radical werden zuerst eine positive Drehung haben, die algebraisch kleiner als die der Weinsäureester ist. 2. Diese Drehungen werden durch ein algebraisches — positives oder negatives — Minimum gehen, welches sehr wenig ausgeprägt sein kann. 3. Diese Drehungen werden wachsende und positive Werthe für die höheren Radicale A annehmen. Die Sätze 1 und 3 finden ihre Bestätigung in den

[1]) Compt. rend. 120, 157—160; Bull. soc. chim. [3] 13, 190—209.

nachstehenden Resultaten der Untersuchung [1]), welche namentlich zeigen, dafs die Drehungen der monosubstituirten Ester nicht empirisch aus denen der disubstituirten hergeleitet werden können:

	$[\alpha]_D$ der reinen Ester	derselben in ätherischer Lösung
Aethyltartrat	+ 8,30	+ 5,25
Aethyldiacetyltartrat	+ 5.0	+ 1,02
Aethyldipropionyltartrat	+ 0,4	—
Aethyldibutyryltartrat	— 0.8	—
Aethyldibenzoyltartrat	— 56,5	— 67,30
Aethylmonoacetyltartrat	—	+ 2,4
Aethylmonopropionyltartrat . . .	—	+ 2,3
Aethylmonobutyryltartrat	—	+ 1,8
Aethylmonobenzoyltartrat	—	+ 1,5

In der Reihe der Isobutylester zeigt sich auch ein Minimum, jedoch bieten diese Ester keine Gewähr völliger Reinheit.

	$[\alpha]_D$ in alkoholischer Lösung
Isobutyltartrat	+ 11,8
Isobutylmonacetyltartrat	+ 7,8
Isobutylmonobutyryltartrat	+ 9,7
Isobutylmonobenzoyltartrat	+ 11,5

Zur Bestätigung der theoretischen Schlüsse könnten auch die Verbindungen vom Typus des Brechweinsteins benutzt werden, welche nach Jungfleisch und Adam [2]) das Antimonyl — also ein höheres Radical — an den Hydroxylsauerstoff gebunden enthalten und stark rechtsdrehend sind; jedoch können diese nur in wässeriger Lösung untersucht werden, in welcher Dissociationen mitspielen. II. Für die *Ester mit verschiedenen Radicalen* COOR -CH(OA)-CH(OB)-COOR läfst sich leicht erkennen, dafs ihre Drehungen zwischen denen der betreffenden disubstituirten Ester mit gleichen Radicalen liegen müssen. Die folgenden Zahlen lassen dies bei einem Vergleiche mit den obigen erkennen:

	$[\alpha]_D$ in Aether
Aethylacetylbenzoyltartrat	— 5,3
Aethylpropionylbenzoyltartrat	— 5,5
Aethylbutyrylbenzoyltartrat	— 9,4

[1]) Von Freundler (JB. f. 1894, S. 1017 ff.) gefundene Werthe sind zur Vergleichung mit herangezogen. — [2]) JB. f. 1894, S. 1016.

Diese Ester sind jedoch sehr schwer rein darzustellen, die Zahlen für ihre Drehung sind daher nur approximative. — *Experimentelles.* Die monosubstituirten Weinsäureester wurden nach dem Vorgange von Perkin durch Zusammenbringen (bei den höheren Homologen Erwärmen) von Weinsäureester mit der berechneten Menge der Säurechloride dargestellt. Sie sind meist zähe Flüssigkeiten und daher schwer rein zu erhalten; nur das *Monobenzoylderivat* krystallisirt nach längerem Stehen, es schmilzt bei 56 bis 57°. Der mit rectificirtem Benzoylchlorid dargestellte *Dibenzoylweinsäureester* krystallisirt ebenfalls und hat fast denselben Schmelzpunkt: 56 bis 58°. Seine Mischung mit der äquivalenten Menge Weinsäureester dreht — 33,08, während der Monobenzoylester $[\alpha]_D = + 1,5$ hat. Die *gemischten* Ester wurden dargestellt durch Erwärmen des Monobenzoylweinsäureesters mit Acetylchlorid, Propionylchlorid u. s. w. Das umgekehrte Verfahren (Einwirkung von Benzoylchlorid auf Monoacetyl- u. s. w. -weinsäureester) gab zu kohlenstoffreiche Producte. Aber auch die auf dem ersten Wege erhaltenen waren keineswegs reine Verbindungen. *S.*

P. Freundler. Ueber einige gechlorte Weinsäureester [1]. — *Dichloracetylweinsäureester*, $CO_2R-CH(O.CO.CH_2Cl)-CH(O.CO.CH_2Cl)CO_2R$, werden leicht dargestellt durch Erhitzen von Weinsäureestern mit einem kleinen Ueberschufs von Chloracetylchlorid während eines Tages im Oelbade auf 160 bis 170° oder während vier Stunden im zugeschmolzenen Rohre bei derselben Temperatur. Das Product wird mehrmals mit Wasser gewaschen, in Aether aufgenommen, getrocknet und unter Minderdruck destillirt. *Dichloracetylweinsäuremethylester*, $C_{10}H_{12}Cl_2O_8$, ist eine äufserst syrupöse Flüssigkeit von der Dichte $d^{18°} = 1,409$, dem Siedep. 187 bis 190° (14 mm) und der Rotation $[\alpha]_D = + 3,5°$. Der *Aethylester* ist etwas flüssiger, siedet gegen 195 bis 197° (12 mm), hat die Dichte $d^{15°} = 1,311$ und $[\alpha]_D = + 9,4°$. Der *Propylester* siedet bei 204 bis 205° (15 mm), hat $d^{17°} = 1,245$ und $[\alpha]_D = + 11,6°$. Der *Isobutylester*, fast ebenso zähflüssig wie der Methylester, destillirt gegen 210 bis 215° (13 mm) und hat $d^{20°} = 1,195$, $[\alpha]_D = + 13,9°$. Die Drehung steigt also regelmäfsig, wie besonders aus der beigegebenen Curventafel zu ersehen ist, mit der Gröfse des Alkoholradicals. Ihre Rechtsdrehung übertrifft die der Diacetyltartrate (bezw. — 14°, + 4½°, + 11°, + 17°) mit Ausnahme des Isobutylesters, so dafs die Curven beider Reihen sich zwischen Propyl- und Isobutylester schneiden. Dieses optische Verhalten befindet

[1] Bull. soc. chim. [3] 13, 1055—1063.

sich im Widerspruch mit dem Gesetze von Guye und es werden mehrere Hypothesen zu seiner Erklärung herangezogen, ohne daſs eine bestimmte Entscheidung für eine derselben getroffen werden kann. Die Drehung der Chloracetylweinsäureester wird von der Temperatur stark beeinfluſst. Es betrug die Drehung einer 20 cm langen Schicht von:

	bei 20°	bei 100°
1. Dichloracetylweinsäureisobutylester	+ 31,10°	+ 33,10°
2. Mischung von 9 Thln. Methylester und 1 Thl. Aethylester	+ 9,30°	+ 15°
3. Mischung von 4 Thln. Methylester und 1 Thl. Aethylester	+ 14,10°	+ 21°

Ferner haben Lösungsmittel groſsen Einfluſs auf die Drehung. Hier sind zum Vergleich die Weinsäureester hinzugezogen:

	Flüssiger Ester $[\alpha]_D$	Benzollösung $[\alpha]_D$	Lösung in $C_2H_4Br_2$ $[\alpha]_D$
Weinsäuremethylester	+ 2,2°	— 8,8°	—
Weinsäureäthylester	+ 7,6°	+ 6,1°	—
Weinsäurepropylester	+ 12,1°	+ 20,1°	—
Dichloracetylweinsäuremethylester	+ 3,5°	— 1,1°	+ 11,5°
Dichloracetylweinsäureäthylester	+ 9,4°	+ 10,8°	—
Dichloracetylweinsäurepropylester	+ 11,6°	+ 9,9°	+ 17,2°
Dichloracetylweinsäureisobutylester	+ 13,9°	+ 8°	—

Die folgende Tafel zeigt den Einfluſs des Alkohols, Schwefelkohlenstoffs und Chloroforms als Lösungsmittel beim Aethyl- und Isobutylester der Dichloracetylweinsäure:

Aethylester.

Flüssig	$[\alpha]_D$ = + 9,4°
Lösung in Alkohol (1,052 g in 20 ccm)	+ 10,8°
„ „ Schwefelkohlenstoff (1,298 g in 20 ccm)	+ 24,4°
„ „ Chloroform (1,5907 g in 30 ccm)	+ 8,5°

Isobutylester.

Flüssig	$[\alpha]_D$ = + 13,9°
Lösung in Alkohol (0,9546 g in 20 ccm)	+ 13,6°
„ „ Schwefelkohlenstoff (1,0295 g in 20 ccm)	+ 30,7°
„ „ Chloroform (1,0452 g in 20 ccm)	+ 11,2°

Dieselben Lösungsmittel, bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung angewendet, geben auch ein abweichendes Molekular-

gewicht. Auf die Wiedergabe der Zahlen wird hier verzichtet, da in den Berechnungen starke Rechenfehler vorkommen [1]. *S.*

K. Oesinger u. Cie. in Strafsburg i. E. Verfahren zur Herstellung von Zeugdruckfarben aus basischen Theerfarbstoffen. D. R.-P. Nr. 83060 [2]. — Zum Lösen der wasserunlöslichen Anilinfarbstoffe, z. B. der Induline, werden die Glyceride der Weinsäure oder Lävulinsäure oder die gemischten Säureglyceride: Weinsäure-Essigsäureglycerid oder Lävulinsäure-Essigsäureglycerid verwendet. Das Weinsäureglycerid oder „*Tartrin*“ wird durch 24 stündiges Erhitzen von 300 Thln. Weinsäure und 400 Thln. Glycerin auf 160° als sehr dickflüssiges, durch Eisessig zu verdünnendes Oel erhalten. *Smdt.*

E. Maumené. Ueber die Brechweinsteine [émétiques] [3]. — Der Verfasser fährt in der Aufstellung von Formeln nach seinem „loi générale“ fort und giebt für den Silber-, Natrium-, Rubidium-, Kalium- und Bleibrechweinstein ähnliche Ausdrücke wie die früher angeführten [4], welche mit den Resultaten der Analysen in besserer Uebereinstimmung sein sollen als die gebräuchlichen. *S.*

E. Mulder. Untersuchung von Derivaten der Weinsäure und Parapyrotraubensäure [Fortsetzung. Sechste Abhandlung] [5]. — Nach dem am Schlusse der Abhandlung gegebenen Resumé sind als Producte der Zersetzung der Tartrylweinsäure nachgewiesen Oxalsäure [6], Traubensäure und eine andere krystallinische Säure. Die Formel des *parapyrotraubensauren Baryts* ist $(CH_3.CO.COO)_2Ba + H_2O$, jedoch ist die freie Säure — welche unbeständig ist — wahrscheinlich ein aldolartiges Polymerisationsproduct aus 3 Mol. Pyrotraubensäure, die Säure der amorphen Salze (von Berzelius) ein oxygenisches Polymerisationsproduct mit einem aus 3 C- und 3 O-Atomen gebildeten Ringe. *S.*

H. J. H. Fenton. Bildung und Eigenschaften einer neuen organischen Säure [7]. — Die weitere Untersuchung über die Bildung der Säure $C_4H_4O_6 + 2H_2O$ [8] aus Weinsäure hat ergeben, dafs die Gegenwart eines Ferrosalzes wesentlich ist. Ferri-, Mangano- und andere Salze sind wirkungslos. Die Säure entsteht

---

[1] Das theoretische Molekulargewicht des Dichloracetylweinsäuredimethyl- resp. -dipropylesters wird zu 431 resp. 487 angegeben, während es thatsächlich 331 resp. 387 ist. — [2] Patentbl. 16, 578. — [3] Bull. soc. chim. [3] 13, 18—24. — [4] Vgl. JB. f. 1894, S. 1016. — [5] Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 281—306; vgl. JB. f. 1894, S. 1023. — [6] In der Form des bisher nicht bekannten Hydrates $C_2O_4Ba + 2H_2O$. — [7] Chem. News 72, 164. — [8] JB. f. 1894, S. 1023.

ferner, wenn feuchtes Ferrotartrat der Luft ausgesetzt wird; zu ihrer Bildung ist Sauerstoff und Belichtung erforderlich. Jodwasserstoff führt sie in Traubensäure, dann in Bernsteinsäure über, Brom in Dioxyweinsäure [1]). Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt sie in Kohlensäure und Glycolaldehyd, eine dickliche Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen im Vacuum polymerisirt zu einem festen Gummi $C_6H_{12}O_6$ von süfsem Geschmack [2]). *S.*

N. Zelinsky und L. Tschugaew. Ueber Trimethyldioxyglutarsäure [3]). — Das *Nitril der Trimethyldioxyglutarsäure*, $C_8H_{12}N_2O_2$, wurde erhalten, indem zu einer möglichst concentrirten Lösung von 2 Mol. Cyankalium 1 Mol. Methylacetylaceton [4]) und unter Kühlung die berechnete Menge Salzsäure ($d = 1{,}19$) tropfenweise zugesetzt wurde:

$$CH_3-CO-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H-CO-CH_3 + 2\,HCN = CH_3-\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H-\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CH_3.$$

Das abgeschiedene Nitril war nach dem Umkrystallisiren aus Aether rein und schmolz bei 124 bis 125°. Die Ueberführung desselben in *Trimethyldioxyglutarsäure* geschah durch mehrtägiges Stehen mit rauchender Salzsäure, Verdunsten auf dem Wasserbade und Ausziehen mit Aether. Das Anfangs syrupförmige Product erstarrt über Schwefelsäure und besteht aus einem Gemisch der Säure (nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 83 bis 84°) und daraus gebildeten *Lactonsäure*, $C_8H_{12}O_5$ (warzenförmige Aggregate vom Schmelzp. 119 bis 120°), die durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Essigester und Ligroin getrennt werden. Die Säure verwandelt sich in die Lactonsäure bei längerem Stehen über Schwefelsäure, ebenfalls wird durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Calciumcarbonat das *Calciumsalz der Lactonsäure*, $(C_8H_{11}O_5)_2Ca$, erhalten. Umgekehrt entstehen aus der Lactonsäure durch Krystallisiren aus obigem Gemisch neue Mengen der Dioxysäure. Bei der Destillation spaltet sich die Dioxytrimethylglutarsäure in Wasser und das neutrale *Dilacton* $C_8H_{10}O_4$ eine feste, in Wasser unlösliche, in Aether leicht lösliche Verbindung. *S.*

C. Montemartini. Synthesen in der Adipinsäurereihe [5]). — Die folgenden Synthesen sind mittelst γ-Chlorbuttersäureester ausgeführt. Läfst man diesen auf Natriummalonsäureester einwirken,

---

[1]) JB. f. 1894, S. 1025. — [2]) Näheres über diesen Aldehyd siehe Chem. Soc. J. 67, 774. — [3]) Ber. 28, 2940—2942. — [4]) Combes, JB. f. 1887, S. 1423. — [5]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, II, 110—114.

so wird der Aethylester $C_{13}H_{22}O_6$ der dreibasischen Säure, COOH $-CH_2-CH_2-CH_2-CH(COOH)_2$, *Butantricarbonsäure*, erhalten vom Siedep. 175 bis 176° (18 mm) und der Dichte $d^{15^0} = 1{,}0726$. Die Ausbeute beträgt 70 Proc. der theoretischen. Die durch Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali gewonnene Säure beginnt bei 130° zu schmelzen unter Abgabe von Kohlensäure. Sie ist in Benzin sehr wenig, in Essigester sehr leicht löslich; aus einer Mischung beider krystallisirt sie in zu kleinen Kugeln vereinigten Nadeln. Ihr *Silbersalz*, $C_7H_7O_6Ag_3$, ist ein krystallinischer, in warmem Wasser etwas löslicher Niederschlag. Das *Calciumsalz*, $(C_7H_7O_6)_2Ca_3$ (bei 180° getrocknet), ist in kaltem Wasser weniger löslich als in warmem. Im Vacuum destillirt zerfällt die dreibasische Säure in Kohlensäure und *Adipinsäure*. Aus γ-Chlorbuttersäureester und Natriummethylmalonsäureester wurde in analoger Weise der Ester $C_{14}H_{24}O_6$ (Siedep. 181 bis 183° bei 12 mm) gewonnen. Die durch seine Verseifung erhaltene Säure ist ein unkrystallisirbarer Syrup und zerfällt bei der Vacuumdestillation in Kohlensäure und *α-Methyladipinsäure* vom Siedep. 220° (22 mm). Deren *Silbersalz*, $C_7H_{10}O_4Ag_2$, ist in Wasser unlöslich, das *Calciumsalz* ist in kaltem Wasser sehr löslich und scheidet sich beim Kochen der gesättigten Lösung krystallinisch ab. Die frisch dargestellte Säure ist dickflüssig; bei längerem Stehen über Schwefelsäure scheidet sie Krystalle ab, welche im Schmelzpunkte (63 bis 64°) vollkommen mit der Methyladipinsäure von Bone und Perkin[1]) übereinstimmt. Der flüssige Antheil blieb auch in einer Kältemischung flüssig; da es auch nicht gelang, die beiden Formen in einander überzuführen, so hält Verfasser es für wahrscheinlich, dafs die flüssige Säure eine disubstituirte Glutarsäure sei, entstanden durch einen Wechsel in der Stellung des Chlors der Chlorbuttersäure. *α-Aethyladipinsäure* wird analog mittelst des Natriumäthylmalonsäureesters bereitet. Der zuerst entstehende dreibasische Ester, $C_{15}H_{26}O_6$, siedet bei 205 bis 208° (35 mm). Die aus der entsprechenden Säure durch Destillation im Vacuum erhaltene Aethyladipinsäure, $C_8H_{14}O_4$, blieb flüssig. *Silbersalz*, $C_8H_{12}O_4Ag_2$. Das *Calciumsalz* ist zerfliefslich und in der Wärme viel leichter löslich als das der Methyladipinsäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre blieb die Säure unverändert. *S.*

Ossian Aschan. Zur Kenntnifs der Camphoronsäure und ihrer optischen Isomeren[2]). — Die gewöhnliche *l-Camphoronsäure*, $C_6H_{11}(COOH)_3$, zeigt in 10 proc. wässeriger Lösung bei 19,5°

[1]) JB. f. 1894, S. 1033; dieser JB., S. 1244. — [2]) Ber. **28**, 16—21.

$[\alpha]_j = -26{,}9$. 100 g Wasser lösen bei 20° 16,9 g der Säure. In ein auf 140° vorgewärmtes Bad eingetaucht, fängt die Säure bei 154° zu sintern an und schmilzt bei 158° unter Gasentwickelung. — *d-Camphoronsäure* wurde nach dem von Kachler und von Bredt für die gewöhnliche Camphoronsäure angegebenen Verfahren aus den Rückständen gewonnen, die bei der Bereitung von l-Camphersäure aus l-Borneol in der salpetersauren Lösung schliefslich zurückbleiben. Aus 90 g l-Borneol erhält man 6 g reine d-Camphoronsäure. Diese stellt feine Nädelchen dar, sie ist in wasserhaltigem Aether leicht, in absolutem mäfsig löslich, sintert bei 154° und schmilzt bei 158 bis 159° unter Gasentwickelung. Wie bei l-Camphoronsäure schmilzt die fest gewordene Probe unter 130°. d-Camphoronsäure zeigt in 10proc. Lösung bei 19,5° $[\alpha]_j = +27{,}05$. 100 g Wasser lösen 16,74 g d-Säure. Das *Calciumsalz*, $C_9H_{11}O_6ca_3 + 4H_2O$, bildet mikroskopische, stabförmige Prismen. Das an der Luft getrocknete Salz enthält 12 Mol. Krystallwasser. — Durch Zusammenmischen der auf 60° erwärmten wässerigen Lösungen der beiden activen Säuren entsteht die *i-Camphoronsäure*, die grofse, stark glänzende Krystalltafeln mit quadratischem Umrifs darstellt, bei 169° zu sintern anfängt und bei 172° unter Gasentwickelung schmilzt; nachher schmilzt die erkaltete Probe bei etwa 125°. Die wässerige Lösung der Säure ist optisch inactiv. Die Löslichkeit beträgt bei 20° nur 3,72 g Säure in 100 g Wasser. Das neutrale Baryumsalz der racemischen Säure ist in Wasser leicht löslich und bildet eine glasartige, ganz harte Masse. Unentschieden bleibt bis auf Weiteres, ob die i-Camphoronsäure mit der sogen. Isocamphoronsäure von Thiel [1]), die bei 167 bis 168° schmilzt, identisch ist. — Durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf das Gemisch von Phosphoroxychlorid und dem Chlorid der Camphoronsäure bei Wasserbadtemperatur oder bei 100 bis 120° entsteht ein *bromirtes Säurechlorid*, welches beim Erhitzen mit Ameisensäure einen Körper $C_9H_{11}O_6Br$ (dicke Blätter aus Benzol) vom Schmelzp. 158° liefert. Verfasser betrachtet die Verbindung vorläufig als eine bromirte Anhydridsäure; sie löst sich leicht in Soda unter Bromabspaltung und Bildung einer in Wasser löslichen Säure (Lactonsäure?), die in grofsen Prismen vom Schmelzp. 208 bis 209° krystallisirt. Beim Kochen der bromirten Anhydridsäure mit Wasser entsteht neben der bromfreien Säure eine andere Säure, die über 240° schmilzt und möglicher Weise die *β-Oxycamphoronsäure* Kachler's dar-

[1]) Ber. 26, 926; JB. f. 1893, S. 709.

stellt. Mit Anilin geht die bromirte Anhydridsäure in eine Anilsäure über, die bei 236° schmilzt, dabei ein in Soda unlösliches Anil (Schmelzp. 171 bis 172°) liefernd. *Min.*

Ossian Aschan. Berichtigung[1]). — Das *Baryumsalz* der vom Verfasser dargestellten *i-Camphoronsäure* ist nicht, wie früher angegeben[2]), in Wasser leicht löslich, sondern bildet, wie die Baryumsalze der activen Camphoronsäuren, eine in heifsem Wasser schwierig lösliche, pulverförmige Fällung. Das *Calciumsalz* der *i-Camphoronsäure* ist im Gegensatz zu den nämlichen Salzen der activen Componenten sowohl in kaltem wie heifsem Wasser leicht löslich. Die *i-Camphoronsäure* ist mit der Isocamphoronsäure von Thiel, die ein lösliches Baryumsalz bildet, nicht identisch. *Min.*

J. Bredt. Ueber Camphoronsäure[3]). — Verfasser hatte früher dargethan[4]), dafs die *Camphoronsäure* drei Carboxyle enthält und dafs sie bei der trockenen Destillation in Isobuttersäure, Trimethylbernsteinsäure, Kohlensäure, Wasser und Kohle gespalten wird. Daraus wurde der Schlufs gezogen, dafs der Säure wahrscheinlich die Formel $COOH.C(CH_3)_2.C(CH_3)(COOH).CH_2.COOH$ zukommt. Gemeinschaftlich mit Arntz hat Verfasser einige neue Derivate der Camphoronsäure dargestellt, aus deren Untersuchung sich ergab, dafs die sogenannte α-Oxycamphoronsäure zu der β-Oxycamphoronsäure in derselben Beziehung steht wie ein Lacton zu der entsprechenden Oxysäure. 1. *Anhydrocamphoronsäure-Chloride*, $C_6H_{11}(COCl).(CO)_2O$. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Halbanhydrid der Camphoronsäure entstehen zwei isomere Monochloride der Camphoronsäure. *α-Chlorid*, bereits von Kachler erhalten, schmilzt bei 131° und ist in Aether schwer löslich. *β*-Clorid bildet rhombische Krystalle vom Schmelzp. 38 bis 39°; leicht löslich in Aether und Benzol. Das α-Chlorid siedet unter 13 mm bei 164 bis 165° und geht dabei gröfstentheils in β-Chlorid über, welches unter 10 mm Druck bei 151° siedet. — 2. *Methylester der Camphoronsäure.* Der *Trimethylester*, $C_6H_{11}(COOCH_3)_3$, wurde aus der Säure mit Methylalkohol und Salzsäure erhalten. Siedep. 155° bei 12 mm Druck. Der *Dimethylester*, $C_6H_{11}(COOH)(COOCH_3)_2$, bildet sich bei der Darstellung des Trimethylesters als Hauptproduct und aus dem α-Anhydrocamphoronsäure-Chlorid vom Schmelzp. 131° bei der Einwirkung von Methylalkohol oder Natriummethylat. *Anhydrocamphoronsäure-*

[1]) Ber. 28, 224. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Ber. 28, 316—321. — [4]) Ann. Chem. 226, 251; JB. f. 1884, S. 1265 f.; f. 1885, S. 1525; Ber. 26, 3048; JB. f. 1894, S. 1721 ff.

monomethylester, $C_6H_{11}(CO)_2O . COOCH_3$. Bei der Destillation des Dimethylesters entstehen durch Abspaltung von Methylalkohol zwei isomere Monomethylanhydridester. Der *α-Ester* ist in Aether schwer löslich und krystallisirt aus Methylalkohol in rhombischen Krystallen; Schmelzp. 138°, Siedep. 166 bis 167° bei 12 mm Druck. Der *β-Ester* ist in Aether leicht löslich und bildet auch rhombische Krystalle; Schmelzp. 45°, Siedep. 156° bei 10 mm Druck. *Saurer Camphoronsäuremonomethylester*, $C_6H_{11}(COOH)_2COOCH_3$, aus dem β-Anhydrocamphoronsäuremonomethylester beim Stehen mit Wasser in der Kälte, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 125 bis 126°. — 3. *Anhydrocamphoronsäureanilid*, $C_6H_{11}(CO)_2O . CO . NH . C_6H_5$, aus den Anhydrocamphoronsäurechloriden mit Anilin, krystallisirt aus heifsem Benzol und schmilzt bei 202 bis 203°. — 4. *Bromanhydrocamphoronsäurechloride*, $C_6H_{10}Br(CO)_2O . COCl$. Durch Erhitzen von α- oder β-Anhydrocamphoronsäurechlorid mit der berechneten Menge Brom im Rohre auf 120° erhält man in beiden Fällen dieselben Producte, nämlich ein in Aether schwer lösliches und ein in Aether leicht lösliches bromirtes Chlorid. Letzteres konnte in reinem Zustande nicht isolirt werden. Das schwer lösliche Chlorid wurde aus Benzol in monosymmetrischen Krystallen vom Schmelzp. 168° erhalten; es liefert beim Kochen mit Wasser die *α-Oxycamphoronsäure* von Kachler. Aus dem leicht löslichen Chlorid erhält man α- und β-Oxycamphoronsäure. In analoger Weise wurde aus Camphersäurechlorid vom Siedep. 140° bei 10 mm Druck mit Brom *Bromcamphersäurechlorid* (Siedep. 175° bei 15 mm Druck) erhalten. — 5. *Bromanhydrocamphoronsäure*, $C_6H_{10}Br(CO)_2O . COOH$, entsteht aus dem bei 168° schmelzenden bromirten Chlorid beim Erhitzen mit Eisessig; Krystalle aus Eisessig, Schmelzp. 154°. — 6. *Bromanhydrocamphoronsäuremonomethylester*, $C_6H_{10}Br(CO)_2OCOOCH_3$. Das bei 168° schmelzende bromirte Chlorid liefert bei der Einwirkung von Methylalkohol zwei isomere Monomethylester: 1. rhombische Krystalle (aus Aether), Schmelzp. 100°, Siedep. 177° bei 15 mm Druck; 2. rhombische Krystalle (aus Aether), Schmelzp. 142°, zersetzt sich bei der Destillation im Vacuum unter Abspaltung von Brommethyl und liefert das bei 136 bis 137° schmelzende *α-Oxycamphoronsäureanhydrid* von Kachler; der Körper vom Schmelzp. 142° zeigt also das Verhalten eines in γ-Stellung bromirten Esters. — 7. *α- und β-Oxycamphoronsäure. Camphoransäure*:

$$(COOH)_2 . C_6H_{10}\begin{cases} O \\ \cdot \\ CO \end{cases}, \qquad C_6H_{10}\begin{cases} OH \\ (COOH)_3 \end{cases}.$$

Die Untersuchung des Verfassers hat ergeben, dafs die α-Oxycamphoronsäure eine Lactonsäure ist, in welche die β-Säure übergeführt werden kann, und dafs die α-Säure zu der Bromanhydrocamphoronsäure in demselben Verhältnifs steht, wie die Camphansäure zum Bromcamphersäureanhydrid. Verfasser schlägt vor, die α-Oxycamphoronsäure Camphoransäure zu benennen. Die β-Oxycamphoronsäure geht bei der Destillation unter Abspaltung von Wasser in *Camphoransäureanhydrid*:

$$(CO)_2O.C_6H_{10}\langle^{O}_{CO}$$

(Siedep. 175° bei 10 mm Druck, Schmelzp. 136 bis 137°) über. Die Camphoronsäure entsteht ferner beim Kochen der Bromanhydrocamphoronsäure mit Wasser. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf die methylalkoholische Lösung der Camphoransäure bildet sich ein Mono- und ein Dimethylester. *Camphoransäuredimethylester*:

$$(COOCH_3)_2.C_6H_{10}\langle^{O}_{CO},$$

krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Nadeln vom Schmelzp. 111°, aus Methylalkohol in rhombischen Krystallen. Er bildet sich auch als Nebenproduct bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das Bromanhydrocamphoronsäurechlorid vom Schmelzp. 168°. *Saurer Camphoransäuremonomethylester*:

$$(COOH)(COOCH_3)C_6H_{10}\langle^{O}_{CO},$$

ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus mit 1 Mol. H_2O in rhombisch-sphenoidisch-hemiëdrischen Krystallen. Schmelzp. 81 bis 83°, wasserfrei Schmelzp. 157°. Bildet sich auch, wenn man Camphoransäureanhydrid mit Methylalkohol in der Kälte stehen läfst. ***Min.***

Arnold Hefs. Beiträge zur Geschichte der Camphoronsäure [1]). — Die reine *Camphoronsäure*, $C_9H_{14}O_6$, schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 136 bis 137°, indem sie in Anhydrocamphoronsäure, $C_9H_{12}O_5$, übergeht. Bei sehr schnellem Erhitzen schmilzt sie bei 148 bis 150°. Fast unlöslich in Benzol, Petroläther und CS_2, leicht löslich in absolutem Alkohol und in Aceton, löslich in Wasser, Aether, Chloroform und Toluol. Die ***Anhydrocamphoronsäure*** bildet sich beim Erwärmen der Camphoronsäure

[1]) Ber. 28, 2687—2693.

auf 105°, löst sich leicht in Benzol, Toluol und Chloroform, sublimirt in rhombischen Täfelchen und schmilzt bei 124 bis 126° [Kachler und Spitzer[1]) geben 135 bis 136° an]. — Bei der Sättigung einer absolut alkoholischen Lösung von Camphoronsäure mit HCl-Gas entstehen stets der Tri- und der Diäthylester neben einander. Der *Triäthylester*, $C_{15}H_{26}O_6$, siedet zwischen 295 und 300°, der *Diäthylester*, $C_{13}H_{22}O_6$, liefert bei der Destillation ein zwischen 200 und 220° siedendes Gemenge der *Aethylester der Anhydrocamphoronsäure*, $C_{11}H_{16}O_5$, als dünnflüssiges Oel, aus dem sich beim Stehen die feste Modification krystallinisch abscheidet. Aus Camphoronsäurediäthylester und Ammoniak in alkoholischer Lösung entsteht der von Hjelt aus dem festen Monoäthylester der Anhydrocamphoronsäure gewonnene Körper, $C_{11}H_{22}O_5N_2$, vom Schmelzp. 144 bis 145°, aus welchem durch Kochen mit Alkali das bei 212° schmelzende *Monamid* Hjelt's nach der Gleichung $C_{11}H_{22}O_5N_2 = NH_3 + C_2H_5OH + C_9H_{13}O_4N$ entsteht. Dieses Monamid liefert beim Erhitzen mit Salzsäure die Camphoronsäure. Das sogenannte Diamid vom Schmelzp. 144 bis 145° ist nach Verfasser *camphoronamin-äthylestersaures Ammonium* (Formel I), der

$$\text{I. } C_6H_{11}\begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.NH_2\\CO.O.NH_4\end{cases} \qquad \text{II. } C_6H_{11}\begin{cases}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH\\CO.OH\end{cases}$$

Körper $C_9H_{13}O_4N$ vom Schmelzp. 212° die einbasische *Camphoroniminsäure* (Formel II). Durch Erhitzen der mit Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung des Camphoronsäurediäthylesters im Rohr auf 120 bis 130° erhält man das Ammoniumsalz der Camphoroniminsäure, $C_9H_{16}O_4N_2$, quadratische Tafeln vom Schmelzp. 175°. Dieses Salz entsteht auch beim Sättigen einer Lösung von Anhydrocamphoronsäure in Benzol mit Ammoniakgas und darauf folgendem Erhitzen im Rohre auf 140°. — Auf Camphoronsäuretriäthylester wirkt Ammoniak auch beim Erhitzen sehr schwer ein. Bei 20 stündigem Erhitzen einer mit Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung des Esters auf 170 bis 190° entstand in geringer Menge das *Amid-Imid des Camphoronsäureradicals*, $C_9H_{14}O_3N_2$ (Krystalle), welches zwischen 210° und 218° schmolz. Die Hauptmenge des Triäthylesters war unverändert geblieben. *Min.*

A. Fock. Krystallographisch-chemische Untersuchungen. XVI. Reihe[2]). — Der Verfasser giebt die Formeln, Schmelzpunkte,

[1]) Monatsh. Chem. 6, 187; JB. f. 1885, S. 1523 ff. — [2]) Zeitschr. Kryst. 25, 334—348; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 294—295.

die Krystallgestalt und das Brechungsvermögen der folgenden Verbindungen an: *Anhydrocamphoronsäure* (135 bis 136°, rhombisch), *β-Anhydrocamphoronsäurechlorid* (38 bis 39°, rhombisch), *α-Anhydrocamphoronsäuremonomethylester* (138°, rhombisch), *β-Anhydrocamphoronsäureanhydridmonomethylester* (45°, rhomb.), *Bromanhydrocamphoronsäurechlorid* (168°, monoklin), *α- und β-Monomethylester der Bromanhydrocamphoronsäure* (100°, rhombisch bezw. 142°, rhombisch), *Dimethylester der α-Oxycamphoronsäure (Camphoransäure)* (111°, rhombisch) und *Monomethylester der α-Oxycamphoronsäure* (wasserhaltig 81 bis 83°, rhombisch; wasserfrei 157°, tetragonal). *Frc.*

Paul C. Freer. Ueber die Einwirkung von Natrium auf die Ester der Aconitsäure und Citronensäure [1]). — Wird eine Lösung von *Triäthylaconitat* in 10 Thln. Aether mit 1 Mol. Natrium behandelt oder mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt, so scheidet sich ein gelber Niederschlag aus (der nach dem zweiten Verfahren erhaltene ist zerfliefslich, der erstere nicht), während sich die Flüssigkeit tief roth färbt. Der Niederschlag enthält eine der Formel $C_{22}H_{28}O_{11}Na_4$ entsprechende Menge Natrium (gefunden 16,2 Proc.) und liefert nach Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether ein dickes Oel. Durch Lösen in Ammoniak, Fällen mit Bleiacetat, Zersetzen der Fällung mit Schwefelwasserstoff und Ausziehen mit Aether wird das Oel von hellgelber Farbe erhalten. Es giebt mit Phenylhydrazin eine amorphe Verbindung, mit Eisenchloridlösung eine tief rothe Färbung und liefert, durch alkoholisches Kali verseift, beim Ansäuern eine krystallisirte Verbindung $C_9H_{12}O_5$ vom Schmelzp. 114 bis 115°. Es ist unzweifelhaft ein Keton. Auf *Citronensäuretriäthylester* wirkt Natrium heftig ein, indem zuerst der Hydroxylwasserstoff ersetzt wird, dann bildet sich eine Natriumverbindung mit 16,5 Proc. Natrium, anscheinend dieselbe wie aus Aconitsäureester. Die Reaction ist mit der von Dieckmann [2]) studirten verwandt. *S.*

E. Kohn. Einige Derivate der Galactonsäure [3]). — Skraup hat beobachtet, dafs bei der Verseifung von Tetraacetylschleimsäureester nur ein Theil der Schleimsäure zurückgebildet und überwiegend eine syrupöse Säure gebildet wird, deren Derivate amorph sind. Dasselbe bestätigten Fortner und Skraup [4]) für den Tetrapropionylschleimsäureester. Kohn beabsichtigte zu

---

[1]) Amer. Chem. J. 17, 31—33. — [2]) JB. f. 1894, S. 940 u. 941. — [3]) Wien. Akad. Ber. 104, 324—334; Monatsh. Chem. 16, 333—343. — [4]) JB. f. 1894, S. 1029.

untersuchen, ob sich der Pentaacetylgalactonsäureester analog verhält; bei seiner Verseifung wurde jedoch nur Galactonsäure gewonnen. Der *Galactonsäureäthylester* kann wegen seiner leichten Verseifbarkeit nicht isolirt werden. Ein *Verbindung* desselben *mit Chlorcalcium*, $(C_6H_{10}O_7)_2(C_2H_5)_2CaCl_2$, scheidet sich als gallertartiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag aus einer Lösung ab, welche durch Uebergiefsen von galactonsaurem Kalk mit absolutem Alkohol und Sättigen mit Salzsäuregas erhalten war. Löst man sie in möglichst wenig Wasser, scheidet das Chlorcalcium durch die gerade nöthige Menge concentrirter Glaubersalzlösung ab, verdunstet das Wasser im Vacuum und zieht mit Alkoholäther aus, so wird statt des Esters freie *Galactonsäure* erhalten; ebenso, wenn man die Chlorcalciumverbindung in wenig Wasser löst und direct mit Aether ausschüttelt. Zur Darstellung des *Pentaacetylgalactonsäureesters*, $C_6H_5(C_2H_3O)_5O_7(C_2H_5)$, wird, da die Anwendung von Acetylchlorid unbefriedigend verläuft, die obige Chlorcalciumverbindung mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink eine Viertelstunde am Rückflufskühler gekocht, dann nach Zusatz von überschüssigem absoluten Alkohol noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird in einer Schale zur Entfernung des Essigesters verdampft und der Rückstand mit gekühltem Wasser übergossen, das hierbei abgeschiedene, bald krystallinisch erstarrende Oel aus heifsem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Der Ester, dessen Formel durch Bestimmung des Acetyls und Aethoxyls bestätigt wurde, schmilzt bei 101 bis 102° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Alkohol schwerer löslich. Bei der Verseifung des Esters sowohl mit Salzsäure, als mit alkoholischer Kalilösung wurde nur Galactonsäure erhalten, die durch das *Cadmiumsalz*, $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + H_2O$, identificirt wurde. *Galactonsäureamid*, $C_6H_{11}O_6 . NH_2$. Die Chlorcalciumverbindung des Galactonsäureesters wird durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak lediglich verseift. Dagegen scheidet sich das Amid beim Stehen einer unter Eiskühlung mit Ammoniak imprägnirten absolut alkoholischen Lösung des Pentaacetylesters in weifsen Flocken ab, die bei 172 bis 173° unter Bräunung und Gasentwickelung schmelzen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt denselben Schmelzpunkt zeigen. *Galactonsäureanilid*, $C_6H_{11}O_6 . NHC_6H_5$, wird durch Kochen der Chlorcalciumverbindung mit überschüssigem Anilin oder der freien Galactonsäure mit 1 Mol. Anilin am Rückflufskühler und Umkrystallisiren des Productes aus verdünntem Alkohol (im ersteren Falle nach Entfernung des nicht verbrauchten

Anilins mit Salzsäure) in glänzenden Blättchen erhalten, die bei 210° schmelzen. *S.*

T. L. Phipson. Ueber die Bildung von Citronensäure durch Oxydation des Rohrzuckers[1]. — Oxydirt man Rohrzucker in schwach schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat, neutralisirt die klare Flüssigkeit mit Ammoniak, setzt Chlorcalcium hinzu (wodurch kein Niederschlag entsteht, was die Abwesenheit von Weinsäure und Oxalsäure beweist) und kocht, so scheidet sich *citronensaurer* Kalk aus. In der dritten Mittheilung wird angegeben, dafs man statt der Schwefelsäure auch Salpetersäure anwenden könne. Gleiche Gewichte Rohrzucker, Salpetersäure und Kaliumpermanganat werden in Lösung gemischt und 24 Stunden kalt stehen gelassen. Die klare Flüssigkeit wird mit Kalk neutralisirt, wodurch ein reichlicher Niederschlag an weinsaurem (vielleicht auch zuckersaurem) Kalk entsteht; das Filtrat giebt beim Kochen einen geringeren Niederschlag von citronensaurem Kalk. *S.*

Alfred B. Searle und Arnold R. Tankard. Die Bildung von Citronensäure durch Oxydation von Rohrzucker[2]. — Die Verfasser bestreiten die Angaben Phipson's. In schwefelsaurer Lösung wurde an Stelle des citronensauren Kalks Gyps erhalten. Auch in salpetersaurer Lösung entsteht keine Citronensäure. *S.*

Edwin F. Hicks. Ueber die Bildung von Citronensäure durch Oxydation von Rohrzucker[3]. — Verfasser erhielt bei der Einhaltung der ersten Vorschrift Phipson's ebenfalls nur schwefelsauren Kalk. *S.*

Ludwig Stahre. Eine Citronensäurereaction[4]. — Auf der Bildung von Aceton aus *Citronensäure* durch Oxydation, welches mit Brom und Alkali Bromoform liefert, beruht folgende Identitätsreaction auf Citronensäure. Werden 2 g Citronensäure in 1 g Wasser gelöst und mit 0,1 g Permanganat bis zur Entfärbung erwärmt, dann mit 3 bis 5 Tropfen Bromwasser versetzt, so tritt entweder sofort oder nach dem Erkalten Fällung bezw. Opalisiren ein. *S.*

H. J. H. Fenton. Eine neue Methode zur Gewinnung von Dioxyweinsäure und der Gebrauch dieser Säure als Reagens auf Natrium[5]. — Nach einer vorläufigen Mittheilung schon im vorigen Bericht besprochen[6]. *S.*

---

[1] Chem. News 71, 296; 72, 100, 190, 257. — [2] Daselbst 72, 31, 235, 268. — [3] Daselbst, S. 165. — [4] Pharm. Centr.-H. 36, 401; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 418. — [5] Chem. Soc. J. 67, 48—50. — [6] JB. f. 1894, S. 1025.

J. Walker und J. R. Appleyard. Ester der Aethantetracarbonsäure [1]). — Bei der Elektrolyse der Alkalisalze einbasischer Fettsäuren zerfällt das Anion theils in gesättigten Kohlenwasserstoff und Kohlensäure, theils in ungesättigten Kohlenwasserstoff, die angewendete Säure und Kohlensäure, so z. B. das Anion der Propionsäure nach den Gleichungen:

I. $2\,CH_3{-}CH_2{-}COO{-} = CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + 2\,CO_2$;

II. $2\,CH_3{-}CH_2{-}COO{-} = CH_3{-}CH_2{-}COOH + CH_2{=}CH_2 + CO_2$.

Die Salze der zweibasischen Estersäuren verhalten sich nach Crum-Brown und Walker analog, so giebt das Kaliumsalz des Bernsteinsäuremonäthylesters Adipinsäureester: $2\,AeO.CO{-}CH_2{-}CH_2{-}COO{-} = AeO.CO{-}(CH_2)_4{-}CO.OAe + 2\,CO_2$. Der nach dem zweiten Procefs zu erwartende Acrylsäureester ist zwar in diesem Falle nicht isolirt, dagegen bei der Elektrolyse des Dimethylmalonsäureesterkaliums der homologe Methacrylsäureester. Neutrales bernsteinsaures Kali müfste nach derselben Regel folgende Producte geben:

$$\text{I. } 2\begin{array}{l}CH_2{-}COO{-}\\ |\\ CH_2{-}COO{-}\end{array} = \begin{array}{l}CH_2{-}CH_2\\ |\qquad |\\ CH_2{-}CH_2\end{array} + 4\,CO_2;$$

$$\text{II. } 2\begin{array}{l}CH_2{-}COO{-}\\ |\\ CH_2{-}COO{-}\end{array} = \begin{array}{l}CH_2{-}COOH\\ |\\ CH_2{-}COOH\end{array} + \begin{array}{c}CH\\ |||\\ CH\end{array} + 2\,CO_2.$$

Aufserdem könnte sich aber noch Aethylen bilden gemäfs:

$$\begin{array}{l}CH_2{-}COO\\ |\\ CH_2{-}COO\end{array} = \begin{array}{c}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{array} + 2\,CO_2.$$

Mit Ausnahme von Tetramethylen sind diese Producte nachgewiesen. Es war hiernach zu erwarten, dafs auch die Tetracarbonsäuren sich analog verhalten würden und z. B. das *Dikaliumsalz des Aethantetracarbonsäurediäthylesters* nach den Gleichungen zerfallen würde:

$$\text{I. } \begin{array}{l}OOC{-}CH{-}COOAe\\ \qquad\ \ |\\ OOC{-}CH{-}COOAe\end{array} = \begin{array}{l}CH{-}COOAe\\ \|\\ CH{-}COOAe\end{array} + 2\,CO_2;$$

$$\text{II. } 2\begin{array}{l}OOC{-}CH{-}COOAe\\ \qquad\ \ |\\ OOC{-}CH{-}COOAe\end{array} = \begin{array}{l}HOOC{-}CH{-}COOAe\\ \qquad\quad |\\ HOOC{-}CH{-}COOAe\end{array} + \begin{array}{l}C{-}COOAe\\ |||\\ C{-}COOAe\end{array} + 2\,CO_2.$$

Ob bei der ersten Spaltung Fumarsäure- oder Maleïnsäureester entstand, hing davon ab, welche der möglichen stereoisomeren Formen des Ausgangsmaterial vorhanden war. Diese in der Form der sauren Ester durch Krystallisation zu trennen, schlug fehl,

[1]) Chem. Soc. J. 67, 768—774; Chem. News 72, 48.

auch bei den zu diesem Zweck dargestellten Methylverbindungen. *Aethantetracarbonsäuretetramethylester*, $C_{10}H_{14}O_8$, wurde durch Einwirkung von Brom auf eine methylalkoholische Lösung von Natriummethylat und Malonsäuredimethylester dargestellt. Das Brom wird zugetropft, bis die Lösung neutral und durch freies Brom gefärbt ist, dann der Alkohol abdestillirt und Wasser zugesetzt. Das abgeschiedene Oel erstarrt bald und wird aus Benzol umkrystallisirt. Der Ester schmilzt bei 135° und ist in Aether, Methyl- und Aethylalkohol nur mäfsig, in anderen Lösungsmitteln leicht löslich. Eine methylalkoholische Lösung des Esters, mit der zur halben Verseifung genügenden Menge Kali versetzt und nach einiger Zeit durch Abdestilliren concentrirt, schied das *Dikaliumsalz des Aethantetracarbonsäuredimethylesters*, $C_8H_8O_8K_2$, als zerfliefslichen, in Wasser sehr leicht löslichen Niederschlag ab. Seine Lösung giebt weifse Niederschläge mit Silbernitrat (sehr lichtempfindlich), Bleinitrat und Quecksilberchlorid, einen röthlichbraunen mit Eisenchlorid. Der *Aethantetracarbonsäuredimethylester*, $C_2H_2(COOH)_2(COOCH_3)_2$, aus dem Kaliumsalz durch Salzsäure und Ausschütteln mit Aether bereitet, krystallisirt schlecht, so dafs eine Spaltung in die stereoisomeren Formen unmöglich erscheint. Ebenso die Salze, mit Ausnahme des *Ammonium-* und *Zinksalzes*. Ersteres ist jedoch zu leicht löslich, letzteres wurde zwar in zwei deutlich verschiedenen Formen (Nadeln und sechsseitigen Tafeln) erhalten, aber bei dem Versuch, sie aus Wasser umzukrystallisiren, schied sich eine weifse, flockige Substanz (basisches Salz) ab. Die aus dem reinen Zinksalz isolirte Estersäure schmolz unter Zersetzung bei 158 bis 160°; sie ist in den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der aromatischen Kohlenwasserstoffe, leicht löslich. Bei der Elektrolyse einer sehr concentrirten Lösung des Dikaliumsalzes in der von Walker und Henderson [1]) beschriebenen Weise wurde erst nach langer Dauer des Versuches ein dunkles Oel neben Krystallen von saurem Kaliumcarbonat erhalten. Das Oel krystallisirte theilweise, die abgeschiedenen Krystalle erwiesen sich als *Fumarsäuredimethylester*; der ölige Antheil könnte Maleïnsäuredimethylester oder Aethindicarbonsäureester sein, eine Menge war zu näherer Untersuchung unzureichend. *Methyltriäthyläthantetracarbonat*, $C_{23}H_{20}O_8$, wurde zufällig erhalten, als bei einer Darstellung des Esters statt Methyl- Aethylalkohol angewendet war, es bildet feine Nadeln. Ihr Schmelzpunkt (58°), der bei neunmaligem Umkrystallisiren

---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 338 (dieser JB., S. 1204 f.).

constant blieb, beweist, dafs es sich nicht um ein Gemisch handelte (der Tetraäthylester schmilzt bei 76°). *Dimethyldiäthyläthantetracarbonat*, $C_{12}H_{18}O_8$, entstand bei der Einwirkung von Aethylbromid auf Kaliumtrimethyläthantetracarbonat [1]). Bei 200 bis 203° (18 mm) siedendes Oel. *S.*

K. Auwers u. Titus V. Bredt. Zur Kenntnifs der Butantetracarbonsäuren [2]). — Analog den früher [3]) beschriebenen Reactionen führt auch die Einwirkung von Basen auf die beiden stereoisomeren *Butantetracarbonsäuren* $CO_2H-CH_2-CH(CO_2H)-CH(CO_2H)-CH_2-CO_2H$ zu Producten, die man sich durch Verdoppelung der analogen Bernsteinsäurederivate entstanden denken kann. 1. Derivate der n-Butantetracarbonsäure [4]). Das *Tetraamid*, $C_4H_6(CONH_2)_4$, entsteht neben dem Diimid (s. weiter unten) durch vier- bis fünfstündiges Erhitzen von 0,5 g Säure mit 3 bis 4 ccm alkoholischem Ammoniak auf 135 bis 145°. Bequemer erhält man es, indem man 1 g neutralen Methylester [5]) der Säure mit 4 bis 5 ccm Ammoniak in einem verschlossenen Gefäfse bei 50 bis 60° stehen läfst, bis das sich bildende schwere Pulver an Menge nicht mehr zunimmt (ein bis zwei Tage); dasselbe besteht aus den rhombischen Blättchen des Tetraamids, die sich bei 280° bräunen und bei circa 310° verkohlen, ohne zu schmelzen. Das Tetraamid ist in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich, kann aber aus sehr viel kochendem Wasser umkrystallisirt werden. Durch mehrstündiges Kochen mit starker Kalilauge liefert es wieder n-Butantetracarbonsäure. Die *Diaminsäure*, $C_4H_6(CO_2H)_2(CONH_2)_2$, wird erhalten, indem man eine Lösung des sauren Aethylesters in gesättigtem, wässerigem Ammoniak etwa vier Tage verschlossen bei 30 bis 40° stehen läfst, wobei sich derbe Krystalle des Ammoniumsalzes der Diaminsäure abscheiden. Man verdunstet dann das überschüssige Ammoniak, löst den Rückstand in Wasser und säuert unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure an. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen kleinen, glänzenden Krystalle der Diaminsäure werden gereinigt, indem man sie in verdünnter Sodalösung löst, das alsbald sich ausscheidende Natriumsalz mit Wasser wäscht, in viel Wasser löst und unter Eiskühlung mit Schwefelsäure neutralisirt. In der Kälte scheiden sich dann ziemlich grofse, dünne, zu Zwillingen verwachsene Tafeln ab. Die reine

---

[1]) Ueber die Provenienz dieses Salzes ist nichts gesagt. — [2]) Ber. 28, 882—890. — [3]) Ber. 27, 1114, 1741; JB. f. 1894, S. 1030 ff. — [4]) Theilweise schon von A. Jacob in seiner Inauguraldissertation (Heidelberg 1894) beschrieben. — [5]) Der Aethylester bleibt bis 70° unverändert und wird bei 100° gänzlich verschmiert.

Säure schmilzt bei 181° unter Gasentwickelung. Sie ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich und wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser in n-Butantetracarbonsäure verwandelt. Das *Diimid*, $C_4H_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH\right)_2$, wird am leichtesten durch Erhitzen der Diaminsäure auf 190° erhalten, bis die Schmelze zu einer harten Kruste erstarrt ist. Diese wird mit sehr verdünntem Ammoniak verrieben, filtrirt, gewaschen und aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt, wodurch das Diimid in mikroskopischen sechsseitigen Blättchen erhalten wird. Ebenso krystallisirt es aus siedendem Nitrobenzol, in den übrigen Mitteln ist es unlöslich. Gegen 320° verkohlt es, ohne zu schmelzen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali entsteht n-Butantetracarbonsäure. In Soda und starkem Ammoniak ist es löslich, sein *Silbersalz* ist ein schwer lösliches Pulver. Durch Natrium und siedenden Alkohol wird das Imid zu einer öligen Base von eigenthümlichem Geruch reducirt. Zur Darstellung der *Dianilsäure*, $C_4H_6(CO_2H)_2(CONHC_6H_5)_2$, wird das Anhydrid mit 2 Mol. Anilin verrieben, wobei es sich unter Erwärmung bildet. Die entstandene feste Masse wird mit verdünnter Salzsäure verrieben, gewaschen und in concentrirter Sodalösung aufgelöst; aus der Lösung wird die Dianilsäure beim Ansäuern als voluminöser Niederschlag gefällt. Zur Reinigung wird sie in heifsem Alkohol gelöst und Wasser zugefügt; beim Erkalten scheidet sie sich in breiten, stumpfen Nadeln aus, die, schnell erhitzt, bei 187° schmelzen, in Wasser und Aether fast unlöslich, in kaltem Alkohol und Chloroform schwer, in heifsem Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Benzol ziemlich leicht löslich sind. Das *Dianil*, $C_4H_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NC_6H_5\right)_2$, bildet sich aus der Dianilsäure beim Erhitzen auf 190°, bis sie sich nicht mehr in Soda löst. Die Schmelze wird pulverisirt, mit Säure, Alkali und Wasser gewaschen, dann aus verdünnter heifser Essigsäure krystallisirt. Derbe Rhomben vom Schmelzp. 194 bis 197°, fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, leicht in heifsem Chloroform und Eisessig. Das *Tetraphenylhydrazid*, $C_4H_6(CONH.NHC_6H_5)_4$, scheidet sich beim Erwärmen von 1 Mol. neutralem n-Butantetracarbonsäureäthylester mit 4 Mol. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade langsam in Krystallen ab, schneller beim Erhitzen auf 150°. Das Product bildet nach mehrfachem Auskochen mit Alkohol weifse, mikroskopische Prismen, in allen üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und über 280° schmelzend. — 2. Derivate der h-Butantetracarbonsäure. Das Tetramid konnte nicht erhalten werden. Die *Diaminsäure*

wird aus dem *sauren Diäthylester* [1]) durch Ammoniak erhalten, nur geht die Umwandlung langsamer als bei der n-Säure. Sie schmilzt bei 169° unter Gasentwickelung, ist schwer löslich in kaltem, leicht (jedoch unter partieller Zersetzung) in heifsem Wasser, schwer in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Das durch Erhitzen der Diaminsäure über den Schmelzpunkt oder der h-Tetracarbonsäure mit alkoholischem Ammoniak auf 135 bis 145° entstehende *Diimid* ist mit dem Diimid aus der n-Tetracarbonsäure identisch. Anilin wirkt auf das h-Anhydrid viel heftiger als auf das isomere ein, die Reaction wurde deshalb in Acetonlösung ausgeführt und die zähe, nach Verdunsten des Acetons hinterbleibende Masse durch Kneten mit stark verdünnter Salzsäure in ein krystallinisches Pulver verwandelt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die so erhaltene *Dianilsäure* in langen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 167°, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester, schwer in Aether, Benzol, Chloroform. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt geht sie in das *Dianil* über, das jedoch nicht rein erhalten werden konnte. Das *Tetraphenylhydrazid* entsteht aus dem neutralen h-Aethylester und Phenylhydrazin erst beim Erhitzen auf 150° in Gestalt eines Breies feiner, weifser Nädelchen, die nach dem Auskochen mit Alkohol rein sind und oberhalb 280° schmelzen. — Mit Resorcin oder Dimethyl-m-Amidophenol liefern beide Butantetracarbonsäuren Farbstoffe, die den Fluoresceïnen und Rhodaminen aus Bernsteinsäure sehr ähnlich sind. *S.*

W. A. Bone und W. H. Perkin jun. Die Condensation des Trimethylendicarbonsäureesters mit Malonsäureester [2]). — W. H. Perkin [3]) hatte beobachtet, dafs die Ausbeute an *Butantetracarbonsäureester*, welcher sich bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureester als Nebenproduct bildet, sehr gesteigert werden kann, wenn man die niedriger siedenden Fractionen des Hauptproductes, die noch Trimethylendicarbonsäureester und Malonsäureester enthalten, aufs Neue mit Aethylenchlorid und Natriumäthylat erhitzt. Die Verfasser finden nun, dafs die An-

[1]) Dieser noch nicht beschriebene Ester wird erhalten, indem man die alkoholische Lösung der h-Butantetracarbonsäure unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff sättigt, den Alkohol gröfstentheils im Luftstrom verdunstet, den Rückstand in Wasser giefst und die Fällung zur Trennung von etwas neutralem Ester in Soda aufnimmt. Die Sodalösung wird mit Aether extrahirt, der Auszug über geglühter Pottasche getrocknet; beim Verdunsten hinterbleibt der Ester als ein Oel. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 108—119. — [3]) JB. f. 1894, S. 973; vgl. auch Bone u. Perkin, JB. f. 1894, S. 1033.

wendung von Aethylenchlorid hierbei ganz unnöthig ist, dafs vielmehr die Bildung des Butantetracarbonsäureesters lediglich auf die Condensation des Trimethylendicarbonsäureesters mit dem durch Zusatz des Natriumäthylats gebildeten Natriummalonsäureester zurückzuführen ist. Der Trimethylendicarbonsäureester verhält sich hierbei genau so wie der Ester einer αβ-ungesättigten Säure, z. B. wie Fumarsäureester, der sich mit Malonsäureester zu Propantetracarbonsäureester condensirt. Dies zeigen die nachstehenden Formeln [1]:

$$\begin{array}{l} COOAe-\overset{\alpha}{C}H \\ \quad\ \ {}^{\beta}\| \\ COOAe-CH \end{array} + \begin{array}{l} CH(COOAe)_2 \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{l} COOAe-\overset{\alpha}{C}H-CH-(COOAe)_2 \\ \quad\ \ {}^{\beta}| \\ COOAe-CH_2 \end{array}$$

$$(COOAe)_2\overset{\alpha}{C}\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ {}_{\beta}CH_2 \end{array}\right. + CH_2(COOAe)_2 = (COOAe)_2-\overset{\alpha}{C}H-\overset{\beta}{C}H_2-CH_2-CH(COOAe)_2.$$

Der Butantetracarbonsäureester wurde aufser durch seine physikalischen Eigenschaften durch die Ueberführung in Adipinsäure (mittelst Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure) nachgewiesen. Auch in anderen Reactionen verhält sich Trimethylendicarbonsäure wie eine αβ-ungesättigte Säure, z. B. bei der Addition von Bromwasserstoff, wobei ω-Bromäthylmalonsäure entsteht:

$$\left.\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ {}_{\beta}CH_2 \end{array}\right\rangle\overset{\alpha}{C}(COOH)_2 + HBr = Br\overset{\beta}{C}H_2-CH_2-\overset{\alpha}{C}H(COOH)_2,$$

oder bei der Umwandlung in Butyrolactoncarbonsäure beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure:

$$\left.\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ {}_{\beta}CH_2 \end{array}\right\rangle\overset{\alpha}{C}(COOH)_2 + H_2O = HO-\overset{\beta}{C}H_2-CH_2-\overset{\alpha}{C}H(COOH)_2.$$

Diesem Verhalten würde die Auffassung als Vinylmalonsäure, $CH_2{=}CH-CH(COOH)_2$, besser entsprechen als die als Trimethylendicarbonsäure. Für die letztere Annahme sind jedoch zwingendere Gründe, besonders auch physikalischer Natur vorhanden [s. weiter unten] [2]. Die schon erwähnte [3]) Darstellung des *Methylbutantetracarbonsäureesters* und der *Methyladipinsäure* werden genau beschrieben. Die letztere Säure krystallisirt schwer, am besten noch aus der syrupdicken wässerigen Lösung. Sie ist auch in Alkohol und Aether leicht löslich, wenig in kaltem, leichter in

---

[1]) In denen der Einfachheit halber von der intermediären Bildung der Natriumderivate abgesehen ist. — [2]) Vgl. auch Marburg, dieser JB., S. 1190 f. — [3]) JB. f. 1894, S. 1033.

heifsem Benzol oder Petroleumäther. Ihr *Calciumsalz* ist leichter löslich als das der Adipinsäure; aus den gemischten Lösungen des Ammoniaksalzes und von Chlorcalcium scheidet es sich erst beim Concentriren auf dem Wasserbade in Nadeln aus. Das *Silbersalz*, $C_7H_{10}O_4Ag_2$, wird als ein recht lichtbeständiger Niederschlag erhalten, der in heifsem Wasser ziemlich löslich ist. Bemerkenswerth ist, dafs Tetramethylendicarbonsäureester bei neunstündigem Erhitzen mit Malonsäureester und Natriumäthylat im Rohr auf 100° *kein Condensationsproduct* liefert. Die Eigenschaften der *Trimethylenmonocarbonsäure* sind bisher noch nicht hinreichend untersucht. An sorgfältig gereinigter Säure wurden gefunden: Siedep. 182 bis 183°, Dissociationsconstante $\varkappa = 0{,}0014$. Dichte bei verschiedenen Temperaturen:

$d\frac{4^0}{4^0}$	$d\frac{10^0}{10^0}$	$d\frac{15^0}{15^0}$	$d\frac{20^0}{20^0}$	$d\frac{25^0}{25^0}$
1,1024	1,0966	1,0923	1,0884	1,0848.

Specifische magnetische Rotation bei 18,6° = 0,9443. Molekularrotation = 4,141 (berechneter Werth als gesättigte Säure — Buttersäure minus H_2 = 3,964; als ungesättigte 5,584; α-Crotonsäure hat den Werth 5,589). Refraction für die Linien:

	A	H_α	D	H_β	H_γ	H (geschätzt)
$\mu =$	1,43196	1,43500	1,43763	1,44388	1,44910	—
$\frac{\mu-1}{d}\,p =$	34,098	34,338	34,546	35,039	35,451	35,800.

Dispersion $H-A = 1{,}70$ ungefähr. (Der Gladstone'sche Werth für $C_4H_6O_2$ ist, wenn gesättigt, 34,00, wenn ungesättigt 35,10; der Brühl'sche für H_α 34,00 resp. 36,3.) Der aus diesen Eigenschaften gezogene Schlufs, dafs die Trimethylencarbonsäure *keine ungesättigte* Säure sei, wird durch ihr Verhalten gegen Permanganat bestätigt. Sie löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure ohne wesentliche Einwirkung; durch Erhitzen der Lösung im Rohr auf 175° wird *γ-Brombuttersäure* (Schmelzp. 33 bis 35°) erhalten. *S.*

Crum Brown und R. Fairbairn. Notiz über die Einwirkung von Natriummercaptid auf Dibrommalonsäureester [1]. — Diese Einwirkung verläuft wider Erwarten unter Bildung von *Dicarbintetracarbonsäureester* vom Schmelzp. 57° [2] und Aethyldisulfid:

$$2\,CBr_2(COOC_2H_5)_2 + 4\,NaSC_2H_5 = (COOC_2H_5)_2C{=}C(COOC_2H_5)_2 + 2\,(C_2H_5)_2S_2 + 4\,NaBr.$$

S.

---

[1] Proc. Roy. Soc. Edinburgh 383—384; Ref.: Chem. Centr. **66**, II, 393. — [2] Conrad und Guthzeit, JB. f. 1880, S. 888.

S. Ruhemann und A. P. Sedzwick. Weiteres über den Dicarboxyglutaconsäureester [1]). — Wie Anilin [2]) wirken auch andere primäre aromatische und fette Amine auf *Dicarboxyglutaconsäureester*. In wässeriger Lösung von Methylamin löst sich letzterer unter Erwärmung, nach zwei Tagen ist die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur beendet. Aether nimmt aus dem Product *Methylaminoäthylendicarbonsäureester*, $CH_3-NH-CH=C(COOC_2H_5)_2$, auf, der krystallinisch erstarrt, bei 34° schmilzt und in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Die wässerige Schicht hinterläfst beim Abdampfen das *Methylamid der Malonsäure*, $CH_2(CONHCH_3)_2$, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 136° krystallisirt. Diamine wirken auf Dicarboxyglutaconsäureester nach der Gleichung:

$$\overset{''}{R}(NH_2)_2 + 2\,CH{<}^{CH(COOC_2H_5)_2}_{C(COOC_2H_5)_2} = \overset{''}{R}[NH-CH=C(COOC_2H_5)_2]_2 + 2\,CH_2(COOC_2H_5)_2.$$

Aus einer Lösung des Esters in wässeriger Aethylendiaminlösung scheiden sich nach einigen Stunden Krystalle von *Aethylendiaminodiäthylentetracarbonsäureester*, $C_2H_4[NH-CH=C(COOC_2H_5)_2]_2$, ab, deren Menge beim Stehen noch zunimmt. Die Verbindung löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in Prismen vom Schmelzp. 126°. Die Mutterlauge enthält *Aethylenmalonamid*, $CH_2{<}^{CO-NH-CH_2}_{CO-NH-CH_2}{>}$ [3]). Aus m-Phenylendiamin und Dicarboxyglutaconsäureester entsteht bei einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade neben Malonsäureester *m-Phenylendiaminodiäthylentetracarbonsäureester*, $C_6H_4[NH-CH=C(COOC_2H_5)_2]_2$, der nach dem Vertreiben des Malonsäureesters durch Wasserdampf aus dem Rückstande durch Salzsäure gefällt wird. Er ist in Aether und Alkohol löslich und krystallisirt daraus in Nadeln vom Schmelzp. 110°. Formamid wirkt auf Dicarboxyglutaconsäureester als Ammoniakquelle und giebt *Dioxydinicotinsäureester*:

```
              CH                                   CH
             //\                                  //\
C2H5OOC—C     CH.COOC2H5         C2H5OOC—C     C—COOC2H5
          |     |          giebt            |     ||
   C2H5OOC     COOC2H5                    HOC     COH
                                              \\ /
                                               N
```

Beim Erhitzen der beiden Stoffe auf dem Wasserbade scheidet sich das *Ammoniumsalz* des Dioxydinicotinsäureesters in Krystallen

---

[1]) Ber. 28, 822—825. — [2]) Ruhemann und Morrell, JB. f. 1894, S. 1317. — [3]) JB. f. 1884, S. 1111.

ab, die in Wasser wenig, in Alkohol kaum löslich sind. Durch Lösen in concentrirter Salzsäure und Verdünnen mit Wasser wird der *Dioxypyridindicarbonsäureester* in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 201° gefällt, die sich in Wasser sehr wenig lösen. Eisenchlorid färbt die Lösung roth. Brom fällt aus der Lösung des Esters in concentrirter Salzsäure ein gelbes Additionsproduct, das an der Luft wieder das Brom verliert. Diesem Ester entspricht das früher [1]) beschriebene Amid der Dioxydinicotinsäure. *S.*

N. Zelinsky und A. Porchunow. Ueber die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Natriummalonsäuremethylester [2]). — Im Anschlufs an die Versuche von Zelinsky und Doroschewsky [3]) über die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Dinatriummalonsäureester haben die Verfasser Tetrachlorkohlenstoff (1 Mol.) auf Natriummalonsäuremethylester (4 Mol.) in Gegenwart von Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung einwirken lassen mit der Absicht, $C[CH(COOR)_2]_4$ zu erhalten [4]). Der Procefs ist nach kurzem Erwärmen beendet, völlig neutrale Reaction jedoch nicht zu erreichen. Nach dem Vertreiben des Alkohols wird Wasser zugesetzt und das dadurch abgeschiedene, bald erstarrende Oel aus Methylalkohol umkrystallisirt. Die so dargestellte Verbindung hat nicht die erwartete Zusammensetzung, sondern $C_{16}H_{22}O_{13} = C(OH)[CH(COOCH_3)_2]_3$. Sie bildet schön ausgebildete prismatische Krystalle vom Schmelzp. 136 bis 137°, schwer löslich in kaltem Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Eisessig, leichter in den warmen Lösungsmitteln. Bromdämpfe sind in der Kälte ohne Einwirkung. *S.*

Thiosäuren.

Arctowski. Löslichkeitsbestimmungen einiger organischer Verbindungen in Schwefelkohlenstoff bei sehr niedrigen Temperaturen [5]). — Nach Étard soll die Löslichkeit von Stoffen in anderen Lösungsmitteln als Wasser beim Gefrierpunkt des Lösungsmittels gleich Null und beim Schmelzpunkt oder Siedepunkt des gelösten Körpers unendlich grofs sein. Die letztere Annahme hat deshalb keine Wahrscheinlichkeit für sich, weil Alexeyeff nachgewiesen hat, dafs Flüssigkeiten in allen Verhältnissen nur dann

[1]) Ruhemann und Morrell, JB. f. 1891, S. 1702. — [2]) Ber. 28, 2946—2947. — [3]) JB. f. 1894, S. 1037. — [4]) Angaben über diese Reaction existiren nur von Chabrié, Bull. soc. chim. [3] 7, 19; vgl. Bischoff und Walden, Ber. 27, 1493, Note 1. — [5]) Compt. rend. 121, 123—125.

mischbar sind, sobald eine bestimmte Temperatur überschritten ist, die jedoch in keinem Falle die Schmelztemperatur des höchst schmelzenden Stoffes war. Zur Nachprüfung der ersten Behauptung von Étard bestimmte Verfasser nach dessen Methode die Löslichkeit verschiedener Stoffe in Schwefelkohlenstoff bei sehr niedrigen Temperaturen. Nach Olszewski und Wroblewski liegt der Schmelzpunkt des Schwefelkohlenstoffs bei — 115°. 100 g der gesättigten Lösungen enthielten 0,017 g Quecksilberjodid bei — 116°; 0,378 g Jod bei — 94°; 2,99 g Schwefel bei — 116°; 9,41 g Zinnjodid bei 114,5°; 36,9 g Brom bei — 116°; 0,016, 0,013 bezw. 0,013 g Phtalsäureanhydrid bei — 77,5, — 93 bezw. 112,5°; 1,91, 1,56, 1,24 bezw. 0,98 g Triphenylmethan bei — 83, — 91, — 102 bezw. — 113,5°; 0,87 bezw. 0,37 g Diphenylmethan bei — 88,5 bezw. — 117° und 1,38, 1,05 bezw. 0,62 g Naphtalin bei — 82, — 89,5 bezw. — 108,5°. Daraus und aus einer Reihe anderer Bestimmungen geht hervor, dafs die Löslichkeit des Stoffes bei der Gefriertemperatur des Lösungsmittels nicht gleich Null ist, und dafs die Löslichkeitscurven weder dem Schmelzpunkt des Schwefelkohlenstoffes, noch einem erniedrigten Schmelzpunkt desselben zustreben. Die Löslichkeitscurve erinnert an die Curve der Dampfspannung. Der Schmelzpunkt des Lösungsmittels ist kein besonders gekennzeichneter Punkt in den Löslichkeitscurven. *Frr.*

Henrik Arctowski. Ueber die Einwirkung von Hitze auf Schwefelkohlenstoff [1]). — Nach Berthelot zerfällt der Schwefelkohlenstoff bei Rothgluth in seine Elemente. Der Vorgang ist nach Ansicht des Verfassers nicht so einfach. Er hat schon früher [2]) gefunden, dafs selbst geringe Hitze, wenn sie nur lange genug einwirkt, polymerisirend auf den Schwefelkohlenstoff wirkt. Dieser Einflufs wächst mit der Erhöhung der Temperatur. Béla v. Lengyel [3]) hat bei Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf Schwefelkohlenstoffdampf eine rothe Flüssigkeit, das Sulfid C_2S_3, erhalten, welches wahrscheinlich in Spuren dem Schwefelkohlenstoff des Handels anhaftet und dessen stinkenden Geruch bedingt. Da Lengyel über die Wirkung des Lichtbogens sich nicht ausspricht, dieselbe aber durch die Wärme, das Licht und die Elektricität zugleich bedingt sein kann, so hat Verfasser durch Versuche festgestellt, dafs die Wärme allein zur Bildung des Sulfides C_2S_3 genügt. Die Dämpfe, die in einem Kolben

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 29, 286—291; Zeitschr. anorg. Chem. 8, 314—317. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 26, 364; Zeitschr. anorg. Chem. 6, 255; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1040. — [3]) Ber. 26, 2960; JB. f. 1893, S. 803.

durch langsames Kochen von reinem, trockenem Schwefelkohlenstoff entstehen, werden durch eine auf etwa 600° erhitzte Verbrennungsröhre geleitet, in einem Kühler verdichtet und wieder von Neuem destillirt. Die Luft ist jedesmal vor dem Erhitzen der Röhre durch den Dampf vollständig zu verdrängen. Nach 15maligem Destilliren bedeckt sich das Rohr mit einem glänzenden, schwarzen Beschlag, der aus reiner Kohle besteht, in welcher Schwefel nachzuweisen ist. Der Schwefelkohlenstoff destillirt nach dieser Behandlung zum gröfsten Theil (250 ccm) bei 46,2° (unter 752 mm Druck) bis auf einen gelb gefärbten Rückstand. Davon gehen bei 46,5° 20 ccm über, die noch farblos sind und einen stark ätherischen Geruch besitzen; ferner bei 47,1° 16 ccm, die leicht gelb gefärbt sind, und bei 48,5° 8 ccm. 5 ccm bleiben zurück und bilden eine ölige, rothe Flüssigkeit von stark widerwärtigem Geruch und beim weiteren Erhitzen dieses Rückstandes verflüchtigt sich Alles bis auf einen rothbraunen Tropfen, welcher das von Lengyel erhaltene C_2S_3 ist. *Frw.*

N. Tarugi. Praktische Darstellung von Thioessigsäure und Anwendung derselben in der Toxilogie [1]). — Da beim Nachweis von Arsen durch Fällung mit Schwefelwasserstoff immer die Möglichkeit besteht, dafs bei längerem Einleiten des Gases dasselbe geringe Mengen von Arsen mit sich bringt, so schlägt Verfasser als Fällungsmittel für Arsen die *Thioessigsäure* vor. Dieselbe wird dargestellt durch vorsichtige Destillation gleicher Gewichtstheile Phosphorpentasulfid und Eisessig, welche man mit einem Drittel Gewichtstheil Glassplitter mengt. Die von 90 bis 100° übergehende Thioessigsäure enthält noch Spuren von Arsen aus dem Pentasulfid. Destillirt man nun zum zweiten Mal, so erhält man in dem zwischen 90 und 95° übergehenden Antheil eine vollständig reine arsenfreie Thioessigsäure. Giebt man von dieser Säure 2 bis 3 ccm zu einer auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit und erhitzt zum Kochen, so wird das Arsen sofort quantitativ gefällt. *Frw.*

N. Tarugi. Verhalten der Thioessigsäure gegen Salzlösungen [2]). — Bei der Einwirkung von Thioessigsäure auf Quecksilberchlorid bezw. Quecksilbernitrat entsteht nicht das thioessigsaure Quecksilber, sondern es bilden sich die Doppelsalze Quecksilbersulfidchlorid ($2\,HgS\,.\,HgCl_2$) bezw. Quecksilbersulfidnitrat [$2\,HgS\,.\,Hg(NO_3)_2$]. Dagegen wird das *Quecksilberthioacetat*, $(CH_3COS)_2Hg$, bei vorsichtigem Zusatz der Säure zu einer kalten, alkoholischen Queck-

[1]) Gazz. chim. ital. 25, I, 269—273. — [2]) Daselbst, S. 341—352.

silberacetatlösung erhalten. Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform (woraus sie in schönen Krystallen erhalten wird) und Benzol, wenig löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Von heifsem Wasser und kalter, verdünnter Salzsäure wird sie nicht angegriffen; dagegen liefert heifse Salzsäure das Sulfidchlorid, concentrirte Salpetersäure das Sulfidnitrat, verdünnte, heifse Schwefelsäure das Sulfidsulfat ($3\,HgS\,.\,HgSO_4$); durch Ammoniumsulfid und durch Kalilauge wird Quecksilbersulfid gebildet; Ammoniak verwandelt das Thioacetat in ein rothes Pulver ($Hg_2S\,.\,H_2NC_2H_3O_2$) und Zinnchlorür reducirt zu metallischem Quecksilber. — Wirkt Thioessigsäure auf heifse, alkoholische Quecksilberacetatlösung ein, so bildet sich aufser dem Thioacetat auch *basisches Quecksilberthioacetat*, $(CH_3COS)_2Hg\,.\,HgO$. Dieses ist in Chloroform unlöslich. — Thioessigsäure reagirt mit kalten und neutralen Kupfersalzlösungen unter Bildung eines schmutziggrünen Niederschlages (Kupfersulfid und eine Verbindung der Thioessigsäure mit Kupfer) und von *Kupferthioacetat*, $(CH_3COS)_2Cu$, das sich aus dem Filtrat langsam in rothen Flocken abscheidet. Das Salz ist unlöslich in Alkohol, Chloroform und Benzol und geht durch siedenden Alkohol, heifse Salzsäure, Schwefelsäure, Ammoniak, Soda oder Schwefelammonium in Kupfersulfid über, während Salpetersäure Lösung bewirkt. Verwendet man heifse oder saure Kupfersalzlösung, so bewirkt die Thioessigsäure nur Ausscheidung von Kupfersulfid. — In kalten Cadmiumsalzlösungen ruft Thioessigsäure einen weifsen, nicht krystallinischen Niederschlag von *Cadmiumthioacetat* hervor, das sich am Licht verändert. In der Wärme entsteht Cadmiumsulfid. — In kalten Silbersalzlösungen entsteht wahrscheinlich das sehr veränderliche *Silberthioacetat*, in heifsen dagegen Silbersulfid. — Neutrale Bleisalzlösungen geben neben Schwefelblei das *Bleithioacetat*, welches aus kochendem Wasser krystallisirt und in Alkohol, Chloroform und Benzol unlöslich ist. Heifse verdünnte oder kalte concentrirte Salpetersäure verwandelt in das Sulfat; Ammoniak, Soda oder Schwefelammonium in das Sulfid. Aus sehr verdünnter Chlorbleilösung fällt Thioessigsäure das Bleisulfidchlorid, $3\,PbS\,.\,PbCl_2$. *Frc.*

Arthur Michael. Ueber die Addition von Schwefel zu ungesättigten organischen Verbindungen[1]). — Verfasser hat die Frage geprüft, ob im Vergleich mit den einwerthigen Nichtmetallen und dem Wasserstoff der Schwefel in Bezug auf sein Verhalten gegen ungesättigte organische Verbindungen als träge

---

[1]) Ber. **28**, 1633—1637.

zu bezeichnen ist, und kommt auf Grund der folgenden Versuche zu dem Schlufs, dafs der Schwefel in genannter Beziehung den Halogenen und dem Wasserstoff an die Seite zu stellen ist. Fumaräthylester und Schwefel liefern in äquimolekularen Mengen 20 Stunden lang auf 205 bis 210° erhitzt ein bernsteinfarbiges, nicht destillirbares Oel von ekelhaftem Geruch, den *Sulfobernsteinester* oder *Fumaräthylestersulfid* von der Formel

$$S\begin{cases} CH.COOC_2H_5 \\ CH.COOC_2H_5. \end{cases}$$

Aus 2 Mol. Acetylendicarbonsäureäthylester und 1 Mol. Schwefel entsteht bei 20stündigem Erhitzen auf 150 bis 160° im Rohr eine bei 240 bis 250° (20 mm) siedende Flüssigkeit, deren Schwefelgehalt beweist, dafs keine einfache Addition vorliegt. Der Methylester giebt unter den gleichen Verhältnissen bei 150 bis 155° farblose, vierseitige, bei 126 bis 128° schmelzende Prismen von der Zusammensetzung $C_4S(COOC_2H_5)_4$. Die Verbindung ist unzweifelhaft ein *Thiophenderivat* von der Formel

$$\begin{matrix} H_3COOC.C—S—C.COOCH_3 \\ \cdot\cdot \quad\quad \cdot\cdot \\ H_3COOC.C——C.COOCH_3. \end{matrix}$$

Mit alkoholischem Kali wird die Verbindung schnell verseift. Die reine Säure ist jedoch noch nicht erhalten worden. — Aus äquivalenten Mengen Crotonsäuremethylester und Schwefel wird im Rohr bei 40stündigem Erhitzen auf 180 bis 190° ein schwefelhaltiges, sehr unangenehm riechendes, gelbliches Oel erhalten. Dasselbe siedet bei 195 bis 200° (30 mm) und entspricht der Zusammensetzung $C_5H_8SO_2$. — Styrol und Schwefel liefern bei 150 bis 160° nach 12 Stunden ein nicht ganz reines *Styrolsulfid*, C_8H_8S, das sich bei der Vacuumdestillation zersetzt. *Frw.*

W. H. Perkin jr. Sulfocamphylsäure. II.[1]). — Die *Sulfocamphylsäure* scheidet sich aus wässeriger Lösung in Krystallen der Zusammensetzung $C_9H_{14}SO_5 + 3H_2O$ aus und verliert bei 110 bis 115° das Krystallwasser. Durch Behandlung des Kaliumsalzes der Säure mit Phosphorpentabromid entsteht das *Sulfobromid* $C_8H_{12}(SO_2Br)COOH$, welches aus verdünntem Methylalkohol in Prismen krystallisirt, bei 152° schmilzt und sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Schwefeldioxyd zer-

[1]) Chem. News 71, 98; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1041.

setzt. Durch Extraction des schwarzen Rückstandes mit Petroleumäther und Umkrystallisation aus Ameisensäure erhält man eine farblose, krystallinische Säure der Formel $C_8H_{12}Br.COOH$, welche bei 130 bis 132° schmilzt und bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge Bromwasserstoff abspaltet und in die Säure $C_8H_{11}.COOH$ übergeht. Diese bei 105° schmelzende Säure ist vielleicht mit der Säure identisch, welche beim Schmelzen von Sulfocamphylsäure mit Natron entsteht. Hierbei bilden sich nämlich zwei Säuren der Formel $C_8H_{11}.COOH$ vom Schmelzp. 108 und 148°, welche durch Umkrystallisiren nur schwer getrennt werden können, wohl aber dadurch, dafs das Ammoniumsalz der höher schmelzenden Säure sich in wässeriger Lösung bei 80° unter Ausscheidung der Säure dissociirt, während das Ammoniumsalz der Säure vom Schmelzp. 108° unverändert bleibt. Die Säure vom Schmelzp. 148° ist schon von Kachler dargestellt worden. Sie wird von Brom leicht angegriffen, wobei sich Bromwasserstoff entwickelt, und eine bei 178° schmelzende krystallinische Säure entsteht. Die isomere Säure vom Schmelzp. 108° wird gleichfalls von Brom angegriffen, aber ohne Entwickelung von Bromwasserstoff und giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine syrupöse Hydroxysäure. *Min.*

Aldehyde.

Berthelot. Ueber die Thermochemie der Aldehyde und verwandter Körper[1]. — Es werden vier Gruppen von Aldehyden unterschieden: 1. Die eigentlichen Aldehyde. 2. Die Acetone. 3. Die Campher. 4. Die Chinone. Bei der Bildung der Aldehyde kommt in Betracht 1. die Bildung aus Alkoholen, 2. aus ungesättigten Aldehyden. Ferner ist zu berücksichtigen die Bildung der Säuren aus den Aldehyden, die Condensation der Aldehyde mit den Ketonen, die Verbindung der Aldehyde unter einander, die Umwandlung der Aldehyde in ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter Wasseraustritt, die Homologie, Isologie und Isomerie unter Aldehyden Ketonen und Camphern, die Isomerie der Aldehyde mit anderen Verbindungen, die Bildung von Substitutionsproducten. Verfasser bringt eine Uebersicht über die Wärmetönung bei diesen verschiedenen Bildungen. *L. H.*

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 6. 59—89.

Louis Henry. Ueber die Intensität des Aldehydcharakters in der Reihe der aliphatischen Aldehyde $C_nH_{2n+1}COH$[1]. — Die Stärke des aldehydischen Charakters nimmt bei den Aldehyden der Fettreihe mit steigendem Atomgewicht ab. Ebenso ist es mit der Neigung zur Polymerisation. Aehnliches Verhalten zeigen auch die Einwirkungsproducte von Aminbasen, $C_nH_{2n+1}-NH_2$. Die Reaction verläuft nach folgendem Schema:

$$R-C\lessdot^{O}_{H} + H_2NX = H_2O + R-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C} = NX.$$

Die durch Einwirkung von Methyl-, Aethyl- und Propylamin auf Formaldehyd erhaltenen Producte sind Flüssigkeiten, welche bei 166, 208 und 248° sieden. Diese Verbindungen sind die dreifachen Polymeren von $H_2C=N-CH_3$; $H_2C=N-C_2H_5$; $H_2C=N-C_3H_7$. Diese Reaction wurde durchgeführt mit den Aldehyden bis zu denjenigen mit sieben Kohlenstoffatomen. Es wurde so eine Reihe von Verbindungen der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}=N-C_nH_{2n+1}$ oder $C_nH_{2n+1}-CH=N-C_{n'}H_{2n'+1}$ erhalten. Diese Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten von starkem Geruch und constantem Siedepunkt. Die Reaction ist zwischen den Aminen und Aldehyden mit geringem Molekulargewicht am energischsten. Die Neigung der so erhaltenen Verbindungen zur Polymerisation zeigt sich ebenfalls bei jenen mit geringem Molekulargewicht am meisten. Verfasser hat die Siedepunkte der aus Aldehyd und Amin entstandenen Alkylidenverbindungen mit jenen der correspondirenden Imidbasen verglichen.

	Siedep.
$CH_3-CH = N-C_2H_5$	49 bis 50°
$C_2H_5-CH = N-C_3H_7$	102°
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>CH-CH = N-C_4H_9$	103°
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>CH-CH_2-CH = N-C_5H_{11}$ . .	183°
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>CH-CH = N-C_3H_7$	117 bis 118°
$C_2H_5-NH-C_2H_5$	56°
$C_3H_7-NH-C_3H_7$	110°
$C_4H_9-NH-C_4H_9$	140°
$C_5H_{11}-NH-C_5H_{11}$	187°
$C_4H_9-NH-C_3H_7$	123 bis 125°

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 29, 489—495; Compt. rend. 120, 837—840; Bull. soc. chim. [3] 13, 1003—1004.

In den verschiedenen Verbindungen, welche eine gleiche Zusammensetzung nach der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}=N-C_{n'}H_{2n'+1}$ besitzen, ist der Siedepunkt der gleiche:

	Siedep.
$CH_3-CH=NH-CH_2-CH_2-CH_3$	75 bis 77°
$CH_3-CH_2-CH=NH-CH_2-CH_3$	75 bis 78°
$CH_3-CH_2-CH=NH-CH_2-CH<^{CH_3}_{CH_3}$	117 bis 118°
$^{CH_3}_{CH_3}>CH-CH=NH-CH_2-CH_2-CH_3$	117 bis 118°
$^{CH_3}_{CH_3}>CH-CH=NH-CH_2-CH_2-CH<^{CH_3}_{CH_3}$ . . .	155°
$^{CH_3}_{CH_3}>CH-CH_2-CH=NH-CH_2-CH<^{CH_3}_{CH_3}$ . . .	155°

L. H.

A. Fagard. Ueber einige Verbindungen von Metallbisulfiten und Aldehyden [1]). — *Benzaldehydlithiumbisulfit*, $C_7H_6O.LiHSO_3 + {}^1/_2H_2O$, bildet sich, wenn man 12 g frisch destillirten Benzaldehyd zu 6,7 g Lithiumcarbonat, die in 25 ccm Wasser suspendirt sind, langsam zutropfen läſst und gleichzeitig Schwefligsäureanhydrid einleitet. Die Verbindung stellt kleine farblose, in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig lösliche Prismen dar, welche ihr Krystallwasser beim Stehen über Schwefelsäure nicht verlieren, bei 100° sich aber bräunen und zersetzen. *Acetonbaryumbisulfit*, $2(C_3H_6O)Ba(HSO_3)_2 + H_2O$, entsteht aus 15,6 g Baryumhydrat und je 15 g Aceton und Wasser beim Einleiten von Schwefligsäureanhydrid unter gleichzeitiger Kühlung. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, wird aus der wässerigen Lösung durch Ausfällen mit Alkohol rein erhalten und krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, welche der krystallisirten Borsäure ähnlich sehen. An der Luft wird langsam Aceton und Schwefligsäureanhydrid abgegeben, bei 100° tritt vollständige Zersetzung ohne Färbung ein. *Acetonstrontiumbisulfit*, $2(C_3H_6O)Sr(HSO_3)_2$, ist wasserfrei und entsteht in entsprechender Weise wie die Baryumverbindung. Es krystallisirt in kleinen Nadeln, die in trockener und feuchter Luft unveränderlich sind. Beim Erhitzen zeigt die Verbindung das gleiche Verhalten, wie das Baryumsalz. Alle drei Verbindungen werden sowohl durch Säuren, wie durch Alkalien in ihre Bestandtheile zerlegt. *Frr.*

B. Tollens. Ueber eine Lampe zur Herstellung von Formaldehyd [2]). — Auf den horizontalen Theil des Drahthalters einer gewöhnlichen gläsernen Spirituslampe, die mit Methylalkohol beschickt ist, und deren Docht nur wenig hervorragt, wird eine

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 2, 145—148. — [2]) Ber. 28, 261—263.

2 cm hohe und fast 1 cm weite, aus feinem Platindrahtnetz gebogene, cylindrische, oben rund geschlossene Haube gesetzt. Wenn man die Lampe entzündet, um das Platindrahtnetz zum Glühen zu bringen, und dann die Flamme auslöscht, indem man den Glashut der Lampe einen Augenblick aufsetzt, so beginnt die Entwickelung von Formaldehyd durch die unvollständige Verbrennung des Methylalkohols, welchen der Docht heraufschafft, und welcher in der Nähe des stets glühend bleibenden Platins verdampft. Um zu verhindern, dafs beim Luftzug eine Flamme entsteht, wobei durch die vollständig gewordene Verbrennung die Formaldehydbildung aufhört, umgiebt man die Platinhaube mit einem Schornstein. Aufser zu Vorlesungszwecken dürfte die Lampe auch zur Desinfection und Conservirung brauchbar sein. *Frw.*

T. H. Lee. Einige Reactionen auf Formaldehyd[1]). — Es wurde 40 proc. Formalin verwendet. Durch Kaliumpermanganat erfolgt Oxydation zu Kohlendioxyd und Wasser. Ferrichlorid bildet mit der Lösung bei Gegenwart von Ammoniak einen rothen Niederschlag von basischem Eisenformat. Ammoniakalische Silberlösung wird reducirt. Der Vorgang verläuft in zwei Phasen:

$$Ag_2O + H.COH = Ag_2 + H.COOH,$$
$$Ag_2O + H.COOH = Ag_2 + H_2O + CO_2.$$

Eine heifse Ferricyankaliumlösung mit Ammoniak, Formalin und Kupfersulfat versetzt, giebt einen braunen Niederschlag. Dieselben Reagentien ohne Formalin geben eine grüne Lösung. Verfasser betrachtet den Vorgang als eine Reduction von Ferri- zu Ferrocyanid. — Heifse Fehling'sche Lösung wird reducirt. Ammoniakalisches Kupfersulfat und Mercurichlorid werden nicht reducirt. Alkalisches Quecksilberjodkalium wird in der Kälte reducirt. *L. H.*

G. Romijn. Ueber den Nachweis von Formaldehyd[2]). — Dampft man Formaldehyd mit einem Ueberschufs von Ammoniak auf einem Uhrglas ab, so entsteht leicht und vollständig *Hexamethylentetramin*, welches aus Wasser, Alkohol und anderen Lösungsmitteln nicht in Rhomboëdern krystallisirt, wie in der Literatur angegeben ist, sondern in regulären Krystallen. Es hat schwach alkalische Reaction und liefert im Allgemeinen leicht lösliche Salze. In neutraler oder schwach saurer Lösung giebt es mit einem Ueberschufs von Quecksilberchlorid eine regulär krystalli-

---

[1]) Chem. News 72, 153—154. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 7, 169—175; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 257.

sirende Doppelverbindung von der Zusammensetzung $C_6H_{12}N_4 . 6HgCl_2$; dagegen entstehen monokline Krystalle von der Zusammensetzung $(C_6H_{12}N_4)_2 . 3HgCl_2$, wenn das Amin im Ueberschufs war. Diese Verbindungen fallen noch aus sehr verdünnten Lösungen aus. Auch mit anderen Salzen werden krystallisirte Niederschläge erhalten. Jodquecksilberjodkalium giebt in schwach saurer Lösung hellgelbe, hexagonale, sternförmige Krystalle, Platinchlorid gelbe, reguläre, Phosphormolybdänsäure rhombische Krystalle, Jodkalium und Jodwismuthkalium gelbe, reguläre Octaëder, Zinnchlorür und Salzsäure rhombische Nadeln und Jodjodkalium rautenförmige, rhombische Krystalle. Auch Pikrinsäure ruft einen in Nadeln krystallisirenden Niederschlag hervor. *Frw.*

A. Brochet. Einwirkung von Halogenen auf Formaldehyd [1]. — In einer früheren Mittheilung hat Verfasser gezeigt, dafs bei der Einwirkung von Chlor auf Methylalkohol neben Formaldehyd und HCl auch viel CO und wenig CO_2 entstehen. Um nun zu sehen, ob das CO sich durch weitere Einwirkung von Chlor auf Formaldehyd bildet, hat Verfasser diesen Punkt untersucht. Da Formaldehydlösung des Handels immer unveränderten Methylalkohol enthält, so liefs sich dieselbe zu diesem Zweck nicht verwenden; es wurde an ihrer Stelle ein festes Polymeres des Aldehydes, das *Trioxymethylen*, verwandt. Nach Tischtschenko soll bei der Behandlung von Trioxymethylen mit Chlor nur Chlorwasserstoff und Chlorkohlenoxyd entstehen. Läfst man jedoch bei diffusem Lichte und gewöhnlicher Temperatur einen langsamen und trockenen Chlorstrom auf Trioxymethylen einwirken, so tritt keine Reaction ein; steigert man die Temperatur, so bildet sich Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd. Wirkt Chlor bei Gegenwart von Sonnenlicht ein, so findet die Reaction schon in der Kälte statt und gleichzeitig bildet sich Chlorkohlenoxyd, dessen Menge um so gröfser ist, je rascher der Chlorstrom einwirkt. Als Tischtschenko bei 100° Brom auf Trioxymethylen einwirken liefs, erhielt er HBr, CO_2, Oxyd vom Bibrommethyl und wenig CO. Brom und Trioxymethylen reagiren nun, wie Versuche des Verfassers zeigen, bei gewöhnlicher Temperatur im diffusen Tageslicht und im Dunkeln langsam, im Sonnenlicht schnell, am raschesten, wenn man das Rohr, welches das Gemisch enthält, in siedendes Wasser taucht. Gase bilden sich erst nach einiger Zeit; sie sind weniger reich an Kohlenoxyd und enthalten eine gewisse Menge CO_2. *Carbonylbromid* konnte auch isolirt werden;

[1]) Compt. rend. 121, 1156—1159.

es scheint durch die Einwirkung von Brom auf Kohlenoxyd zu entstehen. *Tr.*

Louis Henry. Ueber das Aethylenmethylal[1]). — Die von Trillat und Cambier durch Einwirkung von Trioxymethylen auf Glycol dargestellte Verbindung,

$$CH_2<\begin{matrix}O-CH_2-CH_2OH\\O-CH_2-CH_2OH,\end{matrix}$$

vom Siedep. 74°, ist nach Angaben des Verfassers das *Aethylenmethylal*,

$$CH_2<\begin{matrix}OCH_2\\|\\OCH_2.\end{matrix}$$

Dieser Körper bildet eine leicht bewegliche, im Wasser leicht lösliche und mit diesem in jedem Verhältnifs mischbare Flüssigkeit. Sie siedet bei 78°, reagirt lebhaft mit Phosphorpentachlorid, bildet mit Brom Additionsverbindungen und löst sich in Acetylchlorid. *L. H.*

M. M. Richter in Hamburg. Desinfections- und Conservirungsmittel. D. R.-P. Nr. 84338[2]). — Das Mittel ist eine mit einer alkoholischen Lösung fettsaurer Alkalien versetzte Lösung von Formaldehyd in Kohlenwasserstoffen, z. B. Benzin. *Smdt.*

Henry J. Horstman Fenton. Neue Bildung von Glycolaldehyd[3]). — In einer früheren Mittheilung[4]) hat Verfasser eine Säure beschrieben, mit deren Studium er noch beschäftigt ist, die in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leicht löslich ist, deren wässerige Lösung aber schon beim kurzen Erhitzen auf 50 bis 60° unter Kohlensäureabspaltung eine Flüssigkeit liefert, die auf die Anwesenheit eines Aldehydes schliefsen läfst. Die als Ausgangsmaterial dienende Säure entspricht der Formel $C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt sie gemäfs der Gleichung $C_4H_4O_6 = C_2H_4O_2 + 2CO_2$ und liefert den *Glycolaldehyd*, $CH_2(OH)COH$, als viscösen Syrup. Identificirt wurde der Aldehyd durch das Osazon des Glyoxals, $C_6H_5HN_2CH-CHN_2HC_6H_5$, das er mit essigsaurem Phenylhydrazin giebt, sowie durch Ueberführung in Glycolsäure. Da die obige Spaltung der Säure $C_4H_4O_6$ quantitativ verläuft, so ist diese Reaction eine sehr einfache Methode zur Bereitung des genannten Aldehydes. Wird der syrupartige Aldehyd erhitzt, so verwandelt er sich in einen durchscheinenden, gelben Gummi von der Formel $C_6H_{12}O_6$, wahrscheinlich ist dieses Polymerisationsproduct eine Hexose. *Tr.*

---

[1]) Compt. rend. 120, 107—110. — [2]) Patentbl. 16, 902. — [3]) Chem. Soc. J. 67, 774—780; Chem. News 72, 47. — [4]) Chem. Soc. J. 65, 899; JB. f. 1894, S. 1023.

Paul Rivals. Ueber die gechlorten Aldehyde [1]. — Vom *Monochloracetaldehyd* wurde die Verbrennungswärme zu 233,5 Cal., die Bildungswärme des flüssigen Aldehydes zu 63,4 Cal. ermittelt. Wenn man Chlor an Stelle von Wasserstoff im Acetaldehyd einsetzt und die Bildungswärme berechnet, so findet man CH_3COH (flüss.) $+ Cl_2 = CH_2Cl.COH$ (flüss.) $+ HCl$ (Gas) $+$ 28,3 Cal. Die wahrscheinliche Bildungswärme für den *Dichloraldehyd* dürfte 70 Cal. sein. Für den *Trichloraldehyd* hat Berthelot 77 Cal. ermittelt. Vergleicht man diese Bildungswärmen der drei chlorirten Aldehyde $CH_2Cl.COH = 63,4$ Cal., $CHCl_2COH = 70$ Cal., $CCl_3COH = 77$ Cal. mit den den isomeren Säurechloriden, $CH_3COCl = 64,7$ Cal., $CH_2ClCOCl = 69,8$ Cal. und $CHCl_2COCl = 79$ Cal., so findet man sehr gute Uebereinstimmung. Wenn man diese Säurechloride als Chlorsubstitute der Aldehyde betrachtet, so ergiebt sich CH_3COH (flüss.) $+ Cl_2 = CH_3COCl$ (flüss.) $+ HCl$ (Gas) $+$ 29,6 Cal., ferner $CH_2Cl.COH$ (flüss.) $+ Cl_2 = CH_2Cl.COCl$ (flüss.) $+ HCl$ (Gas) $+$ 28,4 Cal. und CCl_3COH (flüss.) $+ Cl_2 = CCl_3COCl$ (flüss.) $+ HCl$ (Gas) $+$ 38,2 Cal. Aus den Bestimmungen von Berthelot und Louguinine ergiebt sich, dafs die Oxydation eines Aldehydes zur Fettsäure einer Wärmeentwickelung entspricht, die ungefähr constant ist, z. B. Acetaldehyd: C_2H_4O (flüss.) $+ O = C_2H_4O_2$ (kryst.) $+$ 62,6 Cal., Monochloracetaldehyd: C_2H_3ClO (flüss.) $+ O = C_2H_3ClO_2$ (kryst.) $+$ 62,5 Cal., während sich für Chloral ergiebt: C_2Cl_3OH (flüss.) $+ O = C_2Cl_3O_2H$ (kryst.) $+$ 67,7 Cal. *Tr.*

Paul Rivals. Ueber das krystallisirte Polymere des Monochloraldehydes [2]. — Die Umwandlung des Monochloraldehydes in sein Polymeres entspricht einer Wärmeentwickelung von $+$ 4,4 Cal. für das Aldehydmolekül. Dieses Polymere ist mit dem Metaldehyde vergleichbar, der gleichfalls unter Wärmeentwickelung aus dem flüssigen Acetaldehyd sich bildet, während der Paraldehyd unter Wärmeabsorption entsteht. *Tr.*

L. Edeleanu und Al. Zaharia. Einwirkung von Chloral auf die Oxysäuren in Gegenwart von Schwefelsäure [3]. — Verfasser haben die Reaction, welche nach Wallach sich nach der Gleichung:

$$R.CH(OH).COOH + CCl_3COH + H_2SO_4 = \begin{matrix} R.CHO \\ | \\ COO \end{matrix} \!\!>\! CHCl_3 + H_2O + H_2SO_4$$

---

[1] Compt. rend. 120, 625—627. — [2] Daselbst, S. 627—628. — [3] Bull. Soc. de Sciente fizice di Bucuresci Romania 4, 13—15; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 212—213.

vollzieht, bei den esterificirten Säuren angewendet. Aus Trichlormilchsäureäthylester entsteht eine bei 114 bis 115° schmelzende Verbindung nach der Gleichung:

$$CCl_3 . CHOH . COOC_2H_5 + CCl_3 . CHO + H_2SO_4$$
$$= CCl_3 . \begin{matrix} CHO \\ | \\ COO \end{matrix} > CHCl_3 + SO \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH. \end{matrix}$$

Bei Gegenwart von Wasser zerfällt der Schwefelsäureäthylester in Schwefelsäure und Alkohol, der durch die Jodoformprobe erkannt wird. — Aus Citronensäureester bildet sich in derselben Weise eine bei 73° schmelzende Verbindung (Formel I). — Während Wallach aus Weinsäure das Dichloralid (Formel II)

$$\text{I. } \begin{matrix} CH_2 . COO . CH_3 \\ | \\ C < \begin{matrix} C \\ COO \end{matrix} > CH . CCl_3 \\ | \\ CH_2 . COO . CH_3 \end{matrix} \qquad \text{II. } \begin{matrix} COO \\ | \\ CHO \end{matrix} > CH . CCl_3 \; \begin{matrix} | \\ \end{matrix} \; \begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix} > CH . CCl_3$$

erhalten hat, konnte aus dem Methylester derselben nur ein Oel erhalten werden, welches die Zusammensetzung eines *Monochloralids* hatte und mit Phenylhydrazin heftig unter Bildung mehrerer schwer trennbarer Verbindungen reagirte. *Frw.*

Ed. Schär. Die Verflüssigung des Chloralhydrates mit Phenol und mit Stearoptenen, sowie der letzteren unter sich[1]. — Nach einer kurzen Besprechung der Arbeiten von J. F. Brown, Saunders, O. Zeidler, Albright und Becker über die bekannte Verflüssigung des *Chloralhydrates* und *Chloralalkoholates* mit *Stearoptenen* berichtet Verfasser über seine eigenen Versuche, bei welchen neben Phenol folgende Stearoptene angewandt wurden: Menthol, Lauruscampher, Baruscampher, Borneol, Thymol, Diosphenol aus Bukublättern, Maticostearopten, aus ätherischem Maticoöl, Ngaicampher aus Blumeaspecies. Diesen sämmtlichen Campherarten gegenüber zeigt Chloralhydrat ein im Wentlichen übereinstimmendes Verhalten, d. h. es verflüssigt sich mit den genannten, einzelnen Stearoptenen, wenn es mit denselben im Verhältnifs gleicher Gewichtsmengen, beispielsweise 1 + 1 g unter leichtem Druck oder auch unter Vermehrung des Contactes durch schüttelnde Bewegung, vermischt wird. Die Verflüssigung der Mischung erfolgt mehr oder weniger leicht bei gewöhnlicher Temperatur (10 bis 20°), erheblich leichter und rascher in einer

[1] Arch. Pharm. 233, 5—25.

Digestionswärme von 25 bis 35°. Chloralalkoholat wirkt ähnlich, Butylchloralhydrat hat nur auf Phenol verflüssigende Einwirkung. Verfasser untersuchte auch das Verhalten der angeführten Stearoptenen unter sich und fand, dafs dem Menthol und dem Thymol den anderen Campherarten gegenüber das relativ intensivste Vermögen der Verflüssigung zukommt. In der That verhält sich nur *Maticocampher* gegen die beiden genannten Stearoptene indifferent, während alle übrigen Campherarten in Contact mit Thymol und nahezu alle mit Menthol sich verflüssigen. Bei allen beobachteten Verflüssigungen der genannten Verbindungen, ausgenommen zwischen Thymol und Chloralhydrat bezw. -alkoholat, wobei Erwärmung stattfindet, tritt Temperaturerniedrigung ein. Verfasser untersuchte ferner das Verhalten des *Chloralcamphers*, sowie einiger flüssiger Mischungen von Stearoptenen sowohl zu Cyaninwasser, als auch zu der durch Säure entfärbten Cyaninlösung. Es zeigte sich, dafs die alkoholisch wässerige Cyaninlösung (Cyaninwasser), welche $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ Proc. des Farbstoffs enthält, sowohl durch Schütteln mit flüssigem Chloralhydratcampher oder Chloralalkoholatcampher, als auch durch flüssige Stearoptenmischungen, insbesondere durch das Menthol-Thymol nahezu vollständig entfärbt werden kann, so dafs das Cyanin bis auf Spuren, welche die wässerige Schicht kaum deutlich blau färben, in das ölige Liquidum übergeht. *Min.*

G. Urbain. Ueber die Condensationsproducte des Isobuttersäurealdehydes [1]). — Man giebt Tropfen für Tropfen einer alkoholischen 5 proc. Aetznatronlösung zu der gleichen Menge des *Isobuttersäurealdehydes*, verjagt nach 12 stündigem Stehenlassen den Alkohol, wäscht wiederholt mit Wasser und destillirt schliefslich das unlösliche Oel im Vacuum. In einer bei 140° übergehenden Fraction wies Verfasser das von Fossek schon beschriebene *Aldan* nach, welches als ein *Trimethyl-2,2,4-penten-3-al-1* anzusehen ist. Eine bei 14 mm zwischen 125 und 130° übergehende Fraction enthielt den von Fossek kurz beschriebenen *Diisobutyraldehyd*, $C_8H_{16}O_2$. Derselbe ist als *Dimethyl-2,5-hexanol-3-on-4* anzusehen. Sein Oxim siedet bei 133 bis 135° bei 13 mm. Mit Acetylchlorid entsteht ein bei 230 bis 235° siedender Monacetäther, während die Behandlung mit Natrium in ätherischer Lösung das von Fossek schon beschriebene Glycol, $C_8H_{18}O_2$, liefert. Wenn man bei der Einwirkung von Aetznatron auf den Aldehyd jede Temperaturerhöhung vermeidet und das

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 1048—1052.

überschüssige Aetznatron durch Kohlensäure bindet, bevor man den Alkohol abdestillirt, so erhält man bei 14 mm Druck bei 95° ein vollständig farbloses Oel, welches als *Trimethyl-2,2,4-pentanol-3-al-4*, $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.COH$, anzusehen ist. In ätherischer Lösung mit Natrium reducirt, giebt es *Trimethylpentandiol* (2.2.4.3.1), $C_8H_{18}O_2$, dessen Diacetäther bei 110 bis 115° siedet. *Tr.*

L. Kohn. Ueber die Condensationsproducte des Isovaleraldehydes[1]. — Bezugnehmend auf eine Notiz von Barbier und Bouveault, sowie auf eine solche von Friedel, die diesen Gegenstand behandeln, theilt Verfasser mit, dafs er sich schon seit längerer Zeit mit demselben Gegenstand befafst hat. Verfasser hat nun bei seinen Versuchen zwei Körper erhalten, von denen der eine bei 82° bei 15 mm oder bei 187° bei 746 mm siedet und mit demjenigen identisch zu sein scheint, den verschiedene andere Autoren schon unter den Händen gehabt haben. So wird er auch mit dem von Barbier und Bouveault erhaltenen Körper identisch sein. Verfasser bemerkt, dafs es sehr schwierig ist, diesen Körper rein zu erhalten. Die aldehydische Natur, die Friedel anzweifelt, scheint bewiesen nach Ansicht des Verfassers durch die Oxydation des Körpers zur Säure $C_{10}H_{18}O_2$. Das zweite Product, das Verfasser bei der Condensation des Aldehydes mit alkoholischem Kali erhielt, bildet ein Oel von schwachem Geruch, das bei 140° bei 18 mm siedet und ein Polymeres des Valerals zu sein scheint. *Tr.*

L. Spiegel. Darstellung von Glyoxal[2]. — Nach den vorhandenen Vorschriften erhält man das *Glyoxal* nur in geringer Ausbeute und daneben viel Oxalsäure. Bei der Trennung der beiden, z. B. mit Natriumbisulfit, entstehen grofse Verluste. Arbeitet man nach den Angaben von Lubawin[3] mit der Vorsicht, dafs man das Gemisch von Aldehyd, Wasser und Salpetersäure zuerst längere Zeit in einer Kältemischung stehen läfst und dann nicht auf dem Wasserbade abdampft, sondern bei 25 bis 30 mm Druck die Flüssigkeit abdestillirt, so bleibt reines Glyoxal zurück, das vollkommen frei von Oxalsäure und Salpetersäure ist. *Frw.*

Henry B. Hill und Joseph Torray. Ueber die Bildung von s-Trinitrobenzol und p-Nitrophenol aus Nitromalonsäurealdehyd[4]. — Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium

[1] Compt. rend. 121, 259—260. — [2] Chemikerzeit. 19, 1423. — [3] Ber. 10, 1366; vgl. JB. f. 1881, S. 585. — [4] Ber. 28, 2597—2599.

bezw. Natrium auf die Mucobromsäure waren früher [1]) einige stickstoffhaltige Körper erhalten worden, von denen der einfachste sich durch sein Verhalten gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin als das Natriumsalz des *Nitromalonsäurealdehyds*, $CHO.CNaNO_2.CHO$, erwies. Beim Versuch, den Aldehyd durch Salzsäure in Freiheit zu setzen, wurde *s-Trinitrobenzol* vom Schmelzp. 121° erhalten, wobei die eine Aldehydgruppe als Ameisensäure abgespalten wurde. Werden die beiden Aldehydgruppen zur Reaction gebracht, was durch Aceton und Natronlauge leicht geschieht, so entsteht ein krystallinisches Salz, das auf Zusatz von Salzsäure *p-Nitrophenol* vom Schmelzp. 114° giebt. Die Nebenproducte der Reaction sind noch nicht untersucht. *Frw.*

Ketone.

Al. Faworsky. Ueber Isomerisationserscheinungen in den Reihen der Carbonylverbindungen gechlorter Alkohole und haloidsubstituirter Oxyde der Aethylenkohlenwasserstoffe [2]). I. Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf bisubstituirte Acetylenkohlenwasserstoffe. — Durch Behandeln von Methyläthylacetylen mit einer Lösung von Unterchlorigsäure unter Kühlung mit Schneewasser entsteht nach der Gleichung: $CH_3.CH_2.C \vdots C.CH_3 + 2HClO = CH_3.CH_2.CCl_2.CO.CH_3 + H_2O$, das *unsymmetrische α-Dichlormethylpropylketon*, welches eine gelbe Flüssigkeit bildet, Siedep. 138° bei 756 mm Druck; spec. Gew. = 1,19519 bei 0°, = 1,17112 bei 22,5°. Das Dichlorketon reagirt weder mit Phosphorpentachlorid noch mit Alkalidisulfit; es reducirt beim Erwärmen Fehling'sche Lösung, giebt beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung einen Spiegel, bei der Reduction mit Zink und Salzsäure das Methylpropylketon vom Siedep. 102 bis 104°, mit Hydroxylamin das Dioxim des Acetylpropionyls, $CH_3.CH_2.C(NOH).C(NOH).CH_3$, vom Schmelzp. 170°. Durch Einwirkung von 10 proc. Kaliumcarbonatlösung auf das Dichlorketon entsteht zunächst das Acetylpropionyl, welches sich in Gegenwart von Alkali weiter zu Durochinon, $C_{10}H_{12}O_2$, vom Schmelzp. 111° umwandelt. Neben dem Durochinon erhält man bei dieser Reaction Angelikasäure und α-Aethylacrylsäure. Die Bildung der beiden letzteren aus dem Dichlorketon erfolgt durch molekulare Umlagerung und kann durch

---

[1]) Ber. 15, 1906; JB. f. 1882, S. 846 ff. — [2]) J. pr. Chem. [2] 51, 533—563.

folgende Gleichungen ausgedrückt werden: $CH_3.CH_2.CCl_2.CO.CH_3 + H_2O = CH_3.CH:C(CH_3).COOH + 2HCl$; $CH_3.CH_2.CCl_2.CO.CH_3 + H_2O = CH_2:C(COOH).CH_2.CH_3 + 2HCl$. Neben dem Dichlorketon erhält man bei der Einwirkung der Unterchlorigsäure auf Methyläthylacetylen den *α-Dichlorbutylaldehyd*, $CH_3.CH_2.CCl_2.COH$, welcher bei 108 bis 112° unter 15 mm Druck siedet, sich an der Luft rasch bräunt und mit Phosphorpentachlorid energisch reagirt; spec. Gew. = 1,34261 bei 0°, = 1,32518 bei 16°. — Aus Methylpropylacetylen und unterchloriger Säure erhält man analog das *unsymmetrische α-Dichlormethylbutylketon*, $CH_3.CH_2.CH_2.CCl_2.CO.CH_3$; Siedep. 162 bis 164° bei 765 mm Druck; spec. Gew. = 1,14695 bei 0°, = 1,12631 bei 21°. Das Chlorketon liefert bei der Reduction Methylbutylketon, mit Hydroxylamin das Dioxim des Acetylbutyryls, $CH_3.CH_2.CH_2.C(NOH).C(NOH).CH_3$, vom Schmelzp. 169°, mit Kaliumcarbonatlösung neben einem gelben flüssigen Körper, wahrscheinlich Diäthyldimethylchinon, α-Propylacrylsäure und α-Methyl-β-äthylacrylsäure. — Durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Dimethylacetylen entsteht das *unsymmetrische α-Dichlormethyläthylketon*, $CH_3.CCl_2.CO.CH_3$; Siedep. 113 bis 114° bei 750 mm Druck; spec. Gew. = 1,2217 bei 0°, = 1,2025 bei 17°. Das Dichlorketon liefert mit Hydroxylamin das Diacetyldioxim und geht bei der Behandlung mit 10 proc. Kaliumcarbonatlösung in Methacrylsäure, $C_4H_6O_2$, vom Schmelzp. 15° und Siedep. 162 bis 163° bei 757 mm Druck über. Das von Wladesko[1]) durch Einwirkung von Chlor auf Methyläthylketon dargestellte Product ist mit dem α-Dichlormethyläthylketon nicht identisch und besitzt wahrscheinlich die symmetrische Structur. — Bei der Einwirkung von 10 proc. Kaliumcarbonatlösung auf das unsymmetrische Dichloraceton entsteht Acrylsäure nach der Gleichung: $CH_3.CO.CHCl_2 + H_2O = CH_2:CH.COOH + 2HCl$. Demnach ist die Bildung von ungesättigten Fettsäuren bei der Einwirkung von Kaliumcarbonatlösung auf α-Dichlorketone eine allgemeine Reaction. — Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Aethylpropylacetylen entsteht das *unsymmetrische α-Dichloräthylbutylketon*, $CH_3.CH_2.CH_2.CCl_2.CO.CH_2.CH_3$ oder $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CCl_2.CH_2.CH_3$; Siedep. 174 bis 178° bei 762 mm Druck; spec. Gew. = 1,1176 bei 0°, = 1,0953 bei 21°. Mit Hydroxylamin erhält man aus dem Dichlorketon ein Dioxim, $C_7H_{14}O_2N_2$, welches farblose Krystallschuppen vom Schmelzp. 129° bildet und in Alkohol und Aether

[1]) Bull. soc. chim. [3] 6, 830; JB. f. 1891, S. 1492 ff.

leicht löslich ist. Bei der Einwirkung von 10 proc. Kaliumcarbonatlösung auf das α-Dichloräthylbutylketon entsteht ein Product, welches wahrscheinlich ein Gemenge von α-β-Diäthylacrylsäure und α-Propyl-β-methylacrylsäure ist. *Min.*

Al. Faworsky. Untersuchung über die isomeren Umwandlungen in den Reihen der Carbonylverbindungen, gechlorter Alkohole und haloidsubstituirter Oxyde [1]). — Verfasser setzt die Untersuchung der isomeren Umwandlungen unter dem Einfluſs der Alkalien, die er für die unsymmetrischen α-Dichlorketone beschrieben hatte, fort. Die von Wallach beschriebene Wirkung des Cyankaliums auf das Chloral, wobei Dichloressigsäure entsteht, sieht er als analoge Erscheinung an. Um das zu beweisen, läſst er gelbes Blutlaugensalz (statt KCn) auf das Trichloraceton einwirken und erhält eine gute Ausbeute von α-Chloracrylsäure, die aus der zuerst entstandenen Dichloressigsäure durch Abgabe von HCl an das vorhandene Alkali sich bildet. Aus dem Reactionsschema ersieht man die Nothwendigkeit einer isomeren Umwandlung:

$$\begin{matrix} CCl_3 & & CH_3 & & CH_2 \\ | & & | & & \| \\ CO + H_2O & \longrightarrow & CCl_2 & \longrightarrow & CCl \\ | & & | & & | \\ CH_3 & & COOH & & COOH. \end{matrix}$$

Ebenso lieſs sich durch Einwirkung 10 proc. Pottaschelösung das Aldehyd der Dichloressigsäure in die Monochloressigsäure umwandeln. Die Ausbeute war jedoch gering, da sich durch die freie Lauge Glycolsäure bildete. Die von Demole [2]) angegebene Bildung der Säurehaloide der haloidsubstituirten Essigsäuren durch Einwirkung von freiem Sauerstoff auf die haloidsubstituirten Aethylene besteht nach dem Verfasser in der directen Oxydation der letzteren, wobei als Zwischenproduct ein unbeständiges Oxyd entsteht, welches durch eine isomere Umlagerung das Säurehaloid liefert. Zur Bekräftigung dieser Deutung lieſs Verfasser auf das von Willgerodt [3]) dargestellte Acetonchloroform — ein Trichlormethylcarbinol — eine 10 proc. Kalilauge einwirken und erhielt als Endproduct die α-Chlorisobuttersäure. Dabei bildete sich unter Einfluſs der überschüssigen Lauge aus der letzten Säure auch die Methacrylsäure. Verfasser schlägt die Wirkung von Lauge auf ein Gemisch von Chloroform und Ketonen, bezw. Aldehyden als eine allgemeine Methode zur Darstellung von Säuren

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 8—48. — [2]) Ber. 11, 316; JB. f. 1878, S. 411. — [3]) Ber. 14, 2541; JB. f. 1881, S. 376; f. 1882, S. 760; f. 1883, S. 979.

der Acrylreihe vor. Zum Schlufs betrachtet er die Wirkung der Alkalien auf aromatische α-Diketone und α-Ketonaldehyde. Auch hier, wie z. B. bei Benzil, besteht die Umwandlung in Anlagerung von 2 Mol. Wasser an das Diketon, in Bildung eines Dioxyäthers und in molekularer Umlagerung, wobei schliefslich Benzilsäure entsteht. Ganz analog kann man sich die Umwandlung des Glyoxals in die Glykolsäure deuten, wobei auch die Nothwendigkeit einer molekularen Umlagerung der Wasserstoffatome besteht. *Tit.*

E. Wagner. Zur Frage über die Betheiligung der Oxyde in isomeren Umwandlungen [1]). — Verfasser polemisirt gegen die Abhandlung Faworky's über Isomerieerscheinungen u. s. w. [2]). Der Artikel hat einen rein polemischen Charakter und giebt keine neuen Gesichtspunkte. *Tit.*

August Bauschlicher in Zbirow, Böhmen. Verfahren zur Darstellung von Aceton. D. R.-P. Nr. 81914 vom 12. Juli 1894 [3]). — Statt neutraler essigsaurer Salze, wie bisher, werden essigsaure Salze nach Zusatz von einem Hydrat der Erdalkalien oder von Magnesiahydrat der trockenen Destillation unterworfen. Man soll auf diese Weise ein leicht zu reinigendes Rohaceton und nur sehr geringe Mengen von ölartigen Nebenproducten erhalten. *Min.*

Rolof Jürgensen und August Bauschlicher in Prag. Verfahren zur Gewinnung von Aceton aus Acetonölen. D. R.-P. Nr. 83439 vom 12. Juli 1894 [4]). — Die bei der trockenen Destillation von essigsauren bezw. holzessigsauren Salzen neben Aceton entstehenden Zersetzungsproducte, sogenannte Acetonöle, werden, eventuell unter Benutzung von injectorartigen Vorrichtungen, mit salzsäurehaltigem Wasser innig gemischt, und das Gemisch einige Stunden hindurch einem Drucke ausgesetzt. Bei der darauf folgenden Destillation erhält man ein aus vollkommen in Wasser löslichem Aceton bestehendes Destillat und einen aus chlorirten höheren Ketonen bestehenden Rückstand. *Min.*

E. R. Squibb. Fortschritte bei der Acetonfabrikation [5]). — Die wachsende Verwendung des *Acetons* sowohl als chemisches Lösungsmittel als auch besonders zur Herstellung von Chloroform haben den Verfasser veranlafst, das alte Verfahren der Darstellung von Aceton aus Acetaten bei hoher Temperatur durch ein neues, die continuirliche Darstellung unmittelbar aus Essigsäure,

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 237—249. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Patentbl. 16, 553. — [4]) Daselbst, S. 778. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 187—201.

zu ersetzen. Beim Durchleiten von Essigsäuredampf durch erhitzte eiserne Röhren wird bekanntlich neben anderen Verbindungen Aceton gebildet. Während andere nach diesem Verfahren die widersprechendsten Ergebnisse erhielten, gelang es dem Verfasser, durch Einhaltung der passendsten Bedingungen befriedigende und gleichmäſsige Ausbeuten zu erzielen. Durch einen rothglühenden, sich beständig drehenden Cylinder, der zur einen Hälfte mit Bimssteinstückchen, zur anderen mit trockenem Baryumcarbonat gefüllt ist, wird anhaltend Essigsäuredampf gesaugt, der aus 60 proc. Essigsäure erhalten wird. Das Baryumcarbonat absorbirt die unzersetzte Essigsäure unter Bildung von Baryumacetat, das wieder in Aceton und Baryumcarbonat zerfällt. Auf diese Weise wird die Essigsäure bis zu 80 Proc. in Aceton übergeführt. Es wird ein farbloses und klares Product vom spec. Gew. 0,93 bis 0,97 erhalten, das sich gut zum Lösungsmittel für manche Stoffe eignet. Zur Darstellung von Chloroform wird es durch Entwässern mit Kalk und darauf folgendes Destilliren gereinigt. Wird es dann mit dem zehnten Theil trockenem Chlorcalcium digerirt und von der wässerigen Schicht getrennt, so erhält man ein hellgelbes Aceton. Nach abermaliger Destillation und zweimaliger Behandlung mit geschmolzenem Chlorcalcium wird es über frischem, geschmolzenem Chlorcalcium destillirt und aus einem Kolben mit Hempel'schem Aufsatz im trockenen Luftstrom destillirt. Es wurden Fractionen mit folgenden specifischen Gewichten bei 15° erhalten: 0,79662, 0,79704, 0,79712, 0,79793. Für reinstes Aceton wurden folgende Dichten gefunden: bei 4° = 0,808157; bei 15° = 0,796620; bei 25° = 0,786988. Die Angaben in der Literatur weichen beträchtlich von einander ab. Beim Vermischen von 40 ccm annähernd 90 proc. Aceton mit 40 ccm Wasser findet eine Contraction von 3,2 ccm und eine Temperaturerhöhung von 5,6° unter Gasentwickelung wie beim Alkohol statt. Die Gewichtsprocente Aceton kann man genau aus der Dichte berechnen, wofür Verfasser eine Tabelle giebt. *Frw.*

Richard Wolffenstein. Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Aceton und Mesityloxyd [1]. — Aceton wird von einer verdünnten (1 proc.) Wasserstoffsuperoxydlösung nicht angegriffen. Aus einer Lösung gleicher Mengen Aceton mit 10 proc. Wasserstoffsuperoxyd scheidet sich nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur *Acetonsuperoxyd* in Krystallen vom Schmelzp. 97° ab. Es ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht

[1]) Ber. 28, 2265—2269.

löslich in Benzol, Aceton und Aether, besitzt einen würzigen Geruch, verflüchtigt sich beim Stehen an der Luft und explodirt heftig beim Schlag und Stofs oder beim Erhitzen. Das Molekulargewicht entspricht der Formel $(C_3H_6O_2)_3$, weshalb die Verbindung als *Tricykloacetonsuperoxyd* bezeichnet wird. Der Körper bildet sich nicht aus reinem Aceton und reinem Wasserstoffsuperoxyd, sondern erst auf Zusatz eines Tropfens Phosphorsäure; er reagirt nicht mit Essigsäureanhydrid und zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in Aceton und Wasserstoffsuperoxyd. — Aus Mesityloxyd (10 g) und 10 proc. Wasserstoffsuperoxyd (100 g) erhält man nach mehrmonatlichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur einen Körper von der Formel $(C_6H_{11}O_3)_2$, welcher weifse, körnige Krystalle (aus Aether, Alkohol) vom Schmelzp. 123° bildet, in Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien unlöslich, in Aceton, Benzol, Aether löslich ist. Er entsteht nach der Gleichung:

$$2\ \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ OC\langle CH_3 \end{matrix} + 3\,H_2O_2 = \begin{matrix} HOC(CH_3)_2 \quad (H_3C)_2COH \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ HOC\text{———————}COH \\ OC\langle CH_3 \qquad\qquad CH_3\rangle CO \end{matrix} + 2\,H_2O,$$

ist nicht explosiv und zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade wieder in Wasserstoffsuperoxyd und Mesityloxyd. Hydroxylamin wird durch die Verbindung zu Salpetersäure, Phenylhydrazin zu Benzol oxydirt. *Min.*

Paul C. Freer. Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natriumaceton [1]. — Ueber diese Arbeit wurde bereits im vorigen Jahresberichte [2] aus anderer Quelle referirt. *Tr.*

Roland Scholl und Georg Born. Ueber die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime [3]. — In Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Bildung der Pseudonitrole durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf ätherische Ketoximlösungen erhielten Verfasser aus Campheroxim einen krystallinischen, wasserlöslichen Körper, welcher mit dem von Tiemann aus Campheroxim und salpetriger Säure erhaltenen *salpetersauren Campherimin* identisch ist. Aus Pinakolinoxim (Methylpseudobutylketoxim), $CH_3.C(NOH).C(CH_3)_3$, und Stickstofftetroxyd in ätherischer Lösung erhält man neben Ammoniumnitrat und Pinakolin *Pinakolinnitrimin*, $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3.C(N.NO_2).C(CH_3)_3$, als farbloses

[1] Amer. Chem. J. 17, 1—18. — [2] JB. f. 1894, S. 1072 f. — [3] Ber. 28, 1361—1368.

Oel vom Siedep. 81 bis 83° bei 10 mm Druck, welches weder basische noch saure Eigenschaften zeigt. Das Pinakolinnitrimin liefert beim Behandeln mit freiem Hydroxylamin Pinakolinoxim, bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Pinakolin neben geringen Mengen eines weifsen, krystallinischen Körpers, $C_6H_{12}O_4N_2$, vom Schmelzp. 172°, welcher in Aether und Pinakolin sehr leicht löslich ist und bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt. — *Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Acetoxim.* Eine mit Stickstofftetroxyd versetzte ätherische Acetoximlösung wird bis zur intensiven Blaufärbung in kaltem Wasser stehen gelassen, das als Nebenproduct entstandene Pseudonitrol durch salzsaures Hydroxylamin zu Acetoxim reducirt, dieses durch Waschen mit Natronlauge völlig entfernt und der Aether abdestillirt. Zurück bleibt eine grüne Flüssigkeit, aus welcher sich nach dem Erkalten farblose, rhomboëdrische Krystalle von der Formel $C_6H_{12}O_5N_4$ ausscheiden. Der neue geruchlose Körper schmilzt bei 97°, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig, schwer in warmem Ligroin und Petroläther, und entsteht nach der Gleichung: $2\,C_3H_7NO - 2\,H + N_2O_4 = C_6H_{12}O_5N_4 + H_2O$. Die Verfasser betrachten die Verbindung mit Vorbehalt als *symmetrisches Tetramethyldinitroazoxymethan*:

$$(CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix} & & O & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ N & - & - & - & N \\ NO_2 & & & & O_2N \end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2.$$

Dieselbe Verbindung bildet sich in sehr geringer Menge aus Propylpseudonitrol durch Lösen in Aether und Schütteln mit freiem, wässerigem Hydroxylamin. *Min.*

Milorad Jovitschitsch. Ueber die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoaceton [1]). — Durch Erwärmen von Isonitrosoaceton mit salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade entsteht ein Körper von der Formel $C_6H_9O_3N_3$, welcher aus viel siedendem Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 245 bis 246° krystallisirt, in den gewöhnlichen neutralen Lösungsmitteln sehr schwer, in Alkalilauge sehr leicht löslich ist; durch Säuren wird er aus der alkalischen Lösung unverändert abgeschieden. Das Silbersalz schwärzt sich sehr schnell. Beim Erhitzen mit 30 proc. Schwefelsäure auf 140° im Rohr wird die Verbindung in Essigsäure, Ameisensäure und Hydroxylamin gespalten. Nach diesen Spaltungsversuchen könnte dem Körper die Formel $CH_3.CO.CH:N.N(OH).N:CH.CO.CH_3$ zukommen, doch

[1]) Ber. 28, 2673—2674.

lassen sie sich auch mit der Formel eines Isoxazolderivates vereinigen. *Min.*

I. Kissel. Ueber das Isonitrosochloraceton [1]). — Dieser von Sandmeyer [2]) dargestellte Körper war vom Verfasser schon drei Jahre vorher als Nebenproduct bei der Darstellung des secundären Nitropropans nach V. Meyer erhalten. Jetzt beschreibt er eine neue Synthese desselben durch Einwirkung gesättigter alkoholischer Chlorwasserstofflösung auf ein Gemisch von molekularen Mengen Acetons und salpetrigsauren Aethylesters. Der erhaltene weifse krystallinische Körper schmilzt bei 96° und entspricht der Formel $C_3H_4NO_2Cl$. Verfasser hält die folgende Structurformel des *Isonitrosochloracetons* für sehr wahrscheinlich:

$$CH_3COC\begin{matrix}\nearrow NHO \\ \searrow Cl.\end{matrix}$$

Durch Reduction mit Zinkstaub erhielt er einen stickstofffreien Körper der Formel $C_{10}H_{20}O_4$. Dies läfst auf einen grofsen Unterschied des chemischen Charakters des Isonitrosoacetons und des Isonitrosochloracetons schliefsen. Alsdann bemerkt Verfasser, dafs es ihm niemals gelungen ist, die Wasserstoffbildung bei der Darstellung des Isonitrosochloracetons zu beobachten, wie sie nach Claisen bei der Umsetzung erfolgen mufs: $CH_3COCH{=}NHO + HCl = CH_3COC(Cl){=}NHO + H_2$. *Tit.*

Georg Kalischer. Zur Constitution der Isonitrosoketone [3]). — Verfasser hat die von Claisen und Manasse [4]) aus Methylpropylketon, Amylnitrit und concentrirter Salzsäure erhaltene Isonitrosoverbindung reducirt und von dem erhaltenen salzsauren Amidomethylpropylketon eine Reihe von Derivaten dargestellt. Bei einer Vergleichung der Schmelzpunkte der Substanzen mit den analogen Körpern aus dem angeblich Isomeren, das durch Reduction des aus Aethylacetessigester erhaltenen Isonitrosokörpers von Gabriel und Pinkus [5]) gewonnen war, ergab sich eine fast völlige Uebereinstimmung. Es haben hiernach die beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten *Isonitrosomethylpropylketone* die gleiche Constitution, $CH_3.CH_2.C(NOH).CO.CH_3$, welche Annahme durch Ueberführung beider Isonitrosoketone in Dimethyldiäthylpyrazin und Oxydation des letzteren zu Dimethylpyrazindicarbonsäure noch bestätigt wurde. Wird Dimethyldiäthylpyrazin (1 Mol.) mit viel Kaliumpermanganat (12 Mol.) im

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 119—129. — [2]) Ber. 20, 639; JB. f. 1887, S. 1418. — [3]) Ber. 28, 1513—1519. — [4]) Ber. 22, 528; JB. f. 1889, S. 1517 ff. — [5]) Ber. 26, 2208; JB. f. 1893, S. 952; Gabriel und Posner, Ber. 27, 1041; JB. f. 1894, S. 927.

Wasserbade erhitzt, so bildet sich wahrscheinlich Pyrazintetracarbonsäure. Durch gelindere Oxydation (8 Mol. Permanganat) erhält man die *Dimethylpyrazindicarbonsäure*, $C_4N_2(CH_3)_2(COOH)_2 + 2H_2O$,

```
            N
HOOC.C/  \C.CH3
     |    |
 CH3.C\  /C.COOH
            N
```

die mit der von Wleügel[1]) aus dem Isonitrosoacetessigester erhaltenen Verbindung identisch ist und weifse, glänzende, rhombische Krystalle vom Schmelzp. 197 bis 200° bildet. — Die aus Methyläthylketon, Amylnitrit und Salzsäure erhaltene Isonitrosoverbindung krystallisirt aus Chloroform in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 74°; sie hat demnach denselben Schmelzpunkt wie das aus Methylacetessigester hergestellte Isonitrosomethyläthylketon, dürfte also mit letzterer identisch, d. h. $CH_3.C(NOH).CO.CH_3$ (nicht $CH_3.CH_2.CO.CH:NOH$) zu formuliren sein.
Min.

Carl Glücksmann. Zur Bildung des Pinakolins aus Calciumisobutyrat[2]). — Nach Barbaglia und Gucci[3]) soll sich bei der trockenen Destillation des Calciumisobutyrates *Pinakolin* bilden. Da nun diese Bildung des Pinakolins, wie Verfasser ausführt, theoretisch keineswegs unmöglich und insofern von besonderem Interesse ist, als durch Oxydation der Homologen des Pinakolins, welche durch trockene Destillation der Kalksalze der dialkylirten Essigsäuren entstehen, die trialkylirten Essigsäuren erhalten werden könnten, welche ihrerseits wieder die Darstellung gewisser trialkylirter Aceton- und Essigsäurederivate erlaubten, so hat Verfasser die Versuche von Barbaglia und Gucci wiederholt, aber dabei kein Pinakolin gefunden. Statt dessen isolirte Verfasser aus dem bei der Destillation des Calciumisobutyrates erhaltenen Rohproduct durch wiederholte Fractionirung eine bei 93 bis 94° siedende Verbindung, die als *Methylisopropylketon* erkannt wurde, ferner ein bei 114 bis 116° siedendes Oel, sowie eine zwischen 124 und 126° siedende Verbindung, die wahrscheinlich Diisopropylketon war, und schliefslich eine geringe Menge einer bei 150° siedenden Substanz, die wegen ihrer Fähigkeit, in essigsaurer Lösung Brom aufzunehmen, als ungesättigte Verbindung anzusprechen war. Als Rückstand verblieb eine dicke,

[1]) Ber. 15, 1051; JB. f. 1882, S. 839. — [2]) Monatsh. Chem. 16, 897—906; Wien. Akad. Ber. 104, IIb, 759—767. — [3]) Ber. 13, 1572; JB. f. 1881, S. 704.

dunkel gefärbte Flüssigkeit, die nicht weiter untersucht wurde. Das bei 114 bis 116° siedende Oel riecht eigenthümlich pfefferminzartig, setzt sich aus $C_6H_{12}O$ zusammen und liefert bei der Oxydation Oxalsäure und Isobuttersäure. Verfasser läfst es unentschieden, ob diese Verbindung Methylisobutylketon oder Aethylisopropylketon ist. Einen positiven Beweis für die Abwesenheit selbst geringer Mengen von Pinakolin unter den Producten der trockenen Destillation des Calciumisobutyrates erbringt Verfasser dadurch, dafs er die zwischen 100 bis 110° siedende Fraction, welche das Pinakolin enthalten mufste, mit alkalischer Permanganatlösung oxydirte [1]). Die ätherische, die sauren Oxydationsproducte enthaltende Ausschüttelung gab nach dem Verdampfen des Aethers mit Phenylhydrazinacetat keinen Niederschlag. Das Gemisch dieser Fraction mit Pinakolin lieferte indessen bei der Oxydation ein Product, das mit Phenylhydrazin unter Bildung eines gelben Niederschlages reagirte, der aus verdünntem Alkohol in langen, bei 157 bis 158° schmelzenden Nadeln krystallisirte und das erwartete *Phenylhydrazon der Trimethylbrenztraubensäure* darstellte. *Kb.*

Ph. Barbier und L. Bouveault. Condensation der Aldehyde mit gesättigten Ketonen [2]). — Verfasser haben in einer früheren Abhandlung [3]) gezeigt, dafs sich Isovaleraldehyd mit Dimethylketon unter dem Einflusse von sehr verdünnter Natronlauge condensirt unter Bildung des ungesättigten Ketons, $C_4H_9.CH{=}CH.CO.CH_3$. Abgesehen vom Formaldehyd und Acetaldehyd verhalten sich andere gesättigte Fettaldehyde dem Aceton gegenüber analog dem Isovaleraldehyd. So entsteht aus Propanal und Aceton das *Hexenon (Propylidenaceton)*, $C_6H_{10}O$ oder $C_2H_5CH{=}CH.CO.CH_3$, vom Siedep. 136°. Dasselbe liefert ein öliges Oxim (Siedep. 85° bei 6 mm), dessen Acetat eine farblose Flüssigkeit (Siedep. 114° bei 9 mm) bildet. *Methylhexenon (Isobutylidenaceton).* Wurde aus dem mit Aceton verunreinigten Isobuttersäurealdehyd gewonnen. Siedep. 153 bis 155°. Oxim. Oel, Siedep. 100° bei 6 mm, Acetat des Oxims. Siedep. 126° bei 10 mm. Mit Oenanthol reagirt Aceton nicht. Auch andere Ketone haben Verfasser geprüft. Acetophenon reagirte z. B. nicht mit Valeraldehyd, Methylpropylketon reagirte mit Propionaldehyd und gab sehr wenig der Verbindung $C_8H_{14}O$. *Tr.*

Ferd. Tiemann und Paul Krüger. Ueber die Synthese

---

[1]) Vergl. Monatsh. Chem. **10**, 770; JB. f. 1889, S. 1521. — [2]) Compt. rend. **120**, 1269—1272. — [3]) Daselbst **118**, 198; JB. f. 1894, S. 1077.

eines Methylheptenons[1]). — Für das durch Oxydation von Verbindungen der Geraniolreihe und durch trockene Destillation von Cineolsäureanhydrid erhaltene Methylheptenon vom Siedep. 170 bis 171° ist die Formel $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH:CH.CO.CH_3$ in Betracht zu ziehen. Dasselbe sollte daher durch Condensation von Isovaleraldehyd mit Aceton zu erhalten sein. *Versuche zur Condensation von Isovaleraldehyd mit Aceton.* Barbier und Bouveault[2]) geben an, durch Schütteln eines Gemenges von 100 Thln. Isovaleraldehyd, 100 Thln. Aceton, 100 Thln. 10proc. Sodalösung und 600 Thln. Wasser das Methylheptenon vom Siedep. 170 bis 171° erhalten zu haben. Bei Wiederholung der Versuche erhielten die Verfasser als Hauptproduct Diisovaleraldehyd; es gelang ihnen aber auf keine Weise, aus der zwischen 160 bis 180° siedenden Fraction reines Methylheptenon abzuscheiden. Unter der Einwirkung von Natrium und Alkohol verharzt diese Fraction zum gröfseren Theile, während das aus Cineolsäureanhydrid erhaltene Keton (*natürliches Methylheptenon*) bei der Reduction in quantitativer Ausbeute das Methylheptenol vom Siedep. 175° liefert. Verfasser schliefsen aus diesen Versuchen, dafs das natürliche Methylheptenon nicht Methyl-2-hepten-4-on-6 ist. — *Condensation von Isovaleraldehyd mit Acetessigester.* Der bei dieser Condensation von Claisen und Matthews erhaltene Isoamylidenacetessigester vom Siedep. 237 bis 241° liefert beim Behandeln mit 10- bis 15proc. Kalilauge eine bei 213 bis 214° siedende, ungesättigte Säure, mit $2^1/_2$proc. Kalilauge anscheinend die entsprechende Ketonsäure, aus welcher man durch Erhitzen statt des erwarteten Methylheptenons ein bei 255 bis 260° übergehendes Oel erhält. Dieses Oel ist wahrscheinlich ein Polymeres des erwarteten Ketons. Diese Beobachtungen zeigen ebenfalls, dafs das Methyl-2-hepten-4-on-6 ein sehr leicht veränderliches Keton ist, welches mit dem relativ beständigen natürlichen Methylheptenon nicht identisch sein kann. — *Condensation von Isovaleraldehyd mit Acetylaceton.* Digerirt man ein Gemenge aus 66 g Isovaleraldehyd, 75 g Acetylaceton, 150 g Eisessig, 150 g Natriumacetat und 150 g Essigsäureanhydrid fünf bis sechs Stunden auf dem Dampfbade, so erhält man *Methyl-2-äthylon-5-hepten-3-on-6*:

$$\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H(CH_3).\overset{3}{C}H:\overset{4}{C}H.\overset{5}{C}H(CO.CH_3).\overset{6}{C}O.\overset{7}{C}H_3,$$

welches sich aus der zunächst entstandenen aldolartigen Verbindung $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CH(COCH_3).CO.CH_3$ durch

---

[1]) Ber. 28, 2115—2126. — [2]) Compt. rend. 118, 198; JB. f. 1894, S. 1077.

H_2O-Abspaltung bildet. Das neue Diketon siedet unter Atmosphärendruck bei 218 bis 220° und liefert eine Kupferverbindung, $(C_{10}H_{15}O_2)_2Cu$, und eine Calciumverbindung. Letztere wird durch Wasserdampf im Sinne der Gleichung $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ca + 2H_2O = 2C_8H_{14}O + Ca(OC_2H_3O)_2$ in Methyl-2-hepten-3-on-6 und Calciumacetat gespalten. Die Eigenschaften des *synthetischen Methylheptenons* (Siedep. 163° unter 760 mm, specifisches Gewicht bei 20° = 0,8345, n_D = 1,4315, M = 39,12) sind denen des natürlichen Methylheptenons sehr nahe. Das Keton vom Siedep. 163° liefert mit Natriumbisulfit eine krystallisirte, schwer lösliche Doppelverbindung, aus welcher er durch Alkalicarbonate oder Alkalihydrate bei gewöhnlicher Temperatur wieder abgeschieden wird. Erwärmt man aber die Doppelverbindung mit Wasser, so entsteht daraus ein in Wasser lösliches, durch Soda nicht mehr zerlegbares Umwandlungsproduct. Das *Oxim* des Ketons vom Siedep. 163° siedet unter 28 mm Druck bei 122°, das Oxim des natürlichen Methylheptenons bei 116° unter 15 mm Druck. Das *Semicarbazon* des synthetischen Methylheptenons, $C_9H_{17}ON_3$, schmilzt bei 115°, das Semicarbazon des natürlichen Methylheptenons krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 136 bis 138°. Das synthetische Keton ist gegen saure und alkalische Agentien weit empfindlicher als das natürliche Methylheptenon. Die Ueberführung in den zugehörigen secundären Alkohol oder in ein dihydrirtes Cymol ist noch nicht gelungen. Da dem natürlichen Methylheptenon keine der beiden Formeln: $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH:CH.CO.CH_3$ oder $(CH_3)_2.CH.CH:CH.CH_2.CO.CH_3$ zukommen kann, so mufs dasselbe nach der Formel $(CH_3)_2.C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ zusammengesetzt sein. *Min.*

Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler. Ueber das natürlich vorkommende Methylheptenon, Linalool und Geraniol [1]). — Nach den von Tiemann und Krüger [2]) angestellten synthetischen Versuchen ist für das natürliche Methylheptenon die Formel $(CH_3)_2.C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ in Betracht zu ziehen. Verfasser haben die Richtigkeit dieser Formel auf dem Wege des Abbaues einer Controle unterworfen. Die Resultate, die man bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen in saurer Lösung erhält, sind nicht beweiskräftig, da dabei leicht Verschiebungen der doppelten Bindungen eintreten. G. Wagner [3]) hat gezeigt, dafs die doppelten Bindungen der ungesättigten Verbindungen unter der Einwirkung

[1]) Ber. 28, 2126—2137. — [2]) Siehe das vorangehende Referat. — [3]) Ber. 23, 2307; JB. f. 1890, S. 1165 ff.

stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung durch Anlagerung von zwei Hydroxylen gelöst werden. Ein Keton von der für das natürliche Methylheptenon angenommenen Formel sollte durch Chamäleonlösung in das Glycol, $(CH_3)_2C(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.CO.CH_3$, umgewandelt werden, welches beim Erwärmen mit Chromsäurelösung in Aceton und Lävulinsäure zerfallen mufs. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Bei gut geleiteten Operationen erfolgt die Spaltung in Aceton und Lävulinsäure mit nahezu quantitativen Ausbeuten. Es ist dadurch mit Sicherheit festgestellt, dafs dem natürlichen Methylheptenon obige Formel zukommt. — *Abbau des Geraniols und Linalools.* Auch bei der Oxydation dieser beiden nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzten Alkohole mit Kaliumpermanganat und Chromsäure wurde Aceton und Lävulinsäure erhalten. — *Constitution des Linalools.* Die bei der Oxydation gewonnenen Resultate und die Thatsache, dafs das Linalool ein optisch activer Alkohol mit zwei Aethylenbindungen ist, beweisen, dafs diesem Körper die Formel:

$$\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{C}}:\overset{3}{C}H.\overset{4}{C}H_2.\overset{5}{C}H_2.\overset{6}{\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{C}}(OH).\overset{7}{C}H:\overset{8}{C}H_2$$

zukommt. Das Linalool ist demnach als *Dimethyl-2,6-octadien-2,7-ol-6* zu registriren. Im Einklang mit dieser Auffassung steht, dafs das Linalool bei der Reduction in Linaloolen, $C_{10}H_{18}$, übergeht. — *Constitution des Geraniols, Citrals und der Geraniumsäure.* Dem Geraniol kommt die Formel:

$$\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{C}}:\overset{3}{C}H.\overset{4}{C}H_2.\overset{5}{C}H_2.\overset{6}{\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{C}}:\overset{7}{C}H.\overset{8}{C}H_2.OH$$

zu, da es ein optisch inactiver primärer Alkohol ist. Geraniol ist demnach als *Dimethyl-2,6-octadien-2,6-ol-8* zu registriren. Die aus verschiedenen ätherischen Oelen abgeschiedenen Alkohole von der Formel $C_{10}H_{18}O$: Lavendol, Nerolol, Aurantiol, Licareol u. s. f., sind trotz ihrer etwas abweichenden Eigenschaften mit Linalool identisch. Dem Aldehyd des Geraniols, dem Citral, kommt die Formel:

$$\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{C}}:\overset{3}{C}H.\overset{4}{C}H_2.\overset{5}{C}H_2.\overset{6}{\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{C}}:\overset{7}{C}H.\overset{8}{C}HO$$

zu; derselbe ist als *Dimethyl-2,6-octadien-2,6-al-8* zu registriren. Das Citral wird am besten durch die Citryl-β-naphtocinchoninsäure[1]) vom Schmelzp. 197° identificirt. Das Semicarbazon ist zur

[1]) Ber. 27, 354, 2020; JB. f. 1894, S. 1066.

Charakterisirung des Citrals ungeeignet, da bei der Einwirkung von Semicarbazid auf Citral ein Gemenge mehrerer isomerer Verbindungen entsteht. Die glatte Umwandlung des Citrals in Cymol beweist, dafs bei der Einwirkung saurer Agentien auf die Verbindungen der Geraniolreihe Verschiebungen der doppelten Bindungen stattfinden. Die dem Citral entsprechende Säure, die Geraniumsäure, hat die Formel:

$$\overset{1}{C}H_3.\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{\overset{2}{C}}:\overset{3}{C}H.\overset{4}{C}H_2.\overset{5}{C}H_2.\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{\overset{6}{C}}:\overset{7}{C}H.\overset{8}{C}OOH$$

und ist als *Dimethyl-2,6-octadien-2,6-säure-8* zu bezeichnen. — Bei der Oxydation des Citrals und sogenannten Licareols (Linalools) glauben Barbier und Bouveault[1]) eine Methylheptenoncarbonsäure, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH(COOH).CO.CH_3$, erhalten zu haben. Diese Formel wird durch den von den Verfassern geführten Nachweis der Constitution des Citrals und Linalools ausgeschlossen. Möglicher Weise ist die Säure von Barbier und Bouveault nur unreine Lävulinsäure gewesen. Das von diesen beobachtete Auftreten der Terebinsäure unter den Oxydationsproducten des Linalools, bezw. Citrals ist leicht erklärlich, da Linalool durch saure Agentien leicht in Terpin, bezw. Terpineol, d. h. Verbindungen, welche bei der Oxydation Terebinsäure liefern, übergeführt wird. — Durch CO_2-Abspaltung aus den sogenannten Thujaketonsäuren hat Wallach[2]) ein ungesättigtes Keton (*Methylheptylenketon*) erhalten. Ferner hat Wallach[3]) bei der Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf das aus Pinoldibromid dargestellte Tribromid, $C_{10}H_{17}OBr_3$, die Bildung eines aliphatischen Ketons, $C_{10}H_{16}O$, beobachtet. Diese beiden Ketone verhalten sich genau ebenso wie das Methyl-2-hepten-2-on-6 und sind demnach chemisch analog constituirt. Für das Methylheptylenketon kommt die Formel I, für das Keton $C_{10}H_{16}O$ die Formel II in Betracht:

$$\text{I. } (CH_3)_2C:\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{C}.CH_2.CH_2.CO.CH_3 \qquad \text{II. } (CH_3)_2C:\underset{\underset{CH:CH_2.}{\cdot}}{C}.CH_2.CH_2.CO.CH_3$$

Min.

Ph. Barbier und L. Bouveault. Condensation von ungesättigten Fettaldehyden mit Aceton. Synthese von aromatischen Kohlenwasserstoffen[4]). — Methyläthylacroleïn reagirt mit Aceton leicht bei Anwesenheit von verdünnter Natronlauge und liefert

[1]) Compt. rend. **118**, 1050, 1208; JB. f. 1894, S. 1066. — [2]) Ann. Chem. **272**, 116; **275**, 164; JB. f. 1893, S. 1542 ff. — [3]) Ann. Chem. **281**, 155; JB. f. 1894, S. 1771 ff. — [4]) Compt. rend. **120**, 1420—1423.

das *Methyl-5-octadien-3,5-on-2*, $C_9H_{14}O = CH_3.CH_2.CH{=}C(CH_3).CH{=}CH.CO.CH_3$. Dasselbe bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die bei 98° bei 8 mm siedet. $d_0 = 0{,}9170$. Bei der Behandlung mit Chlorzink liefert sie Pseudocumol. *α-Isopropyl-β-isobutylacroleïn* und Aceton geben, in obiger Weise behandelt, das *Methyl-8-isopropyl-5-nonadien-3,5-on-2*, $C_{13}H_{22}O = (CH_3)_2CH.CH_2.CH{=}C(C_3H_7).CH{=}CH.COCH_3$. Dasselbe siedet bei 123 bis 125° bei 6 mm und bildet eine ölige Flüssigkeit von aromatischem Geruch und liefert, mit Chlorzink behandelt, das *m-Isopropylcymol(2,4-Diisopropyltoluol)*, $C_{13}H_{20}$, vom Siedep. 220°. Das oben erwähnte Isopropylisobutylacroleïn wurde durch Condensation von Isovaleraldehyd gemäfs der nachstehenden Gleichung erhalten:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.CH_2.COH + \begin{matrix}CH_2{-}COH\\|\\CH(CH_3)_2\end{matrix} = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.CH_2.CH{=}\begin{matrix}C.COH\\|\\CH(CH_3)_2\end{matrix}$$

Das *Dimethyl-2,6-hepten-3-methylal-3* siedet bei 73° bei 6 mm, sein Oxim ist ölig, entspricht der Formel $C_{10}H_{19}NO$, siedet bei 115° bei 8 mm, hat die Dichte 0,9147 bei 0° und liefert, mit Essigsäureanhydrid behandelt, das Nitril, $C_{10}H_{17}N$, vom Siedep. 88 bis 89° bei 8 mm. *Tr.*

C. Friedel. Ueber die Condensationsproducte des Valerianaldehydes (Methyl-2-butanal-4). Beobachtungen, die sich auf die Mittheilung von Barbier und Bouveault beziehen [1]). — Verfasser, der sich auch mit diesem Thema beschäftigt hat, macht folgende Mittheilungen darüber: Eines von den Condensationsproducten ist der Körper, den Barbier und Bouveault [2]) als Dimethyl-2,6-hepten-3-methylal-3 bezeichnet haben und mit Aceton erhielten. Es scheint dem Verfasser eine schwierige Annahme, dafs man diese Verbindung als verschieden erklärt von derjenigen, die unter anderen Bedingungen vom Verfasser und anderen Chemikern erhalten wurde. *Tr.*

M. Fileti und G. Ponzio. Umwandlung der Ketone in α-Diketone [3]). — Die Verfasser, welche schon früher [4]) aus Methylnonylketon vermittelst Salpetersäure das 2-3-Undecadion (neben Essigsäure, Nonylsäure und Dinitrononan) erhalten hatten, haben jetzt durch Oxydation der Ketone, welche eine Methylgruppe enthalten, mit Salpetersäure die folgenden α-Diketone dargestellt:

---

[1]) Compt. rend. 120, 1394. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Gazz. chim. ital. 25, I, 233—245; J. pr. Chem. [2] 51, 498—510. — [4]) JB. f. 1894, S. 1083.

$CH_3—CO—C_2H_5 \longrightarrow CH_3—CO—CO—CH_3$,
$CH_3—CO—C_3H_7 \longrightarrow CH_3—CO—CO—C_2H_5$,
$CH_3—CO—C_4H_9 \longrightarrow CH_3—CO—CO—C_3H_7$,
$CH_3—CO—C_6H_{13} \longrightarrow CH_3—CO—CO—C_5H_{11}$,
$CH_3—CO—C_9H_{19} \longrightarrow CH_3—CO—CO—C_8H_{17}$.

Wie man sieht, bleibt entgegen der Meinung von Claisen u. Manasse die Gruppe CH_3 unverändert, während die CH_2-Gruppe oxydirt wird. Im Falle des Methylbutylketons haben die Verfasser auch die Isonitrosoverbindung, $CH_3–CO–C(NOH)–C_3H_7$, isoliren können und bei der Oxydation des Methyläthylketons das Dioxim CH_3 $–C(NOH)–C(NOH)–CH_3$; diese Thatsachen bestätigen die schon von den Verfassern ausgesprochene Meinung, dafs das Diketon nicht aus der directen Oxydation des Ketons hervorgeht, sondern dafs die Salpetersäure bei der Oxydation eines Theiles des Ketons zu Fettsäure sich zu salpetriger Säure reducirt und dafs diese auf das zurückbleibende Keton unter Bildung der Isonitrosoverbindung einwirkt. Aus letzterer geht durch Hydrolyse das α-Diketon und Hydroxylamin hervor, welches sich mit der salpetrigen Säure in Stickstoffprotoxyd zersetzt. Die Oxydation geschah immer mit Salpetersäure des Handels von 1,38 spec. Gew., welche in zwei Antheilen hinzugefügt wurde. Die Operation wird in einem kleinen, mit einem Rückflufskühler verbundenen Kolben vorgenommen; man erhitzt zuerst das Keton mit einem Theile der Salpetersäure bis zum Sieden, dann nimmt man die Flamme weg und wenn die Reaction eintritt, so kühlt man, um sie zu mäfsigen, schliefslich erwärmt man wieder unter Hinzufügung des Restes der Säure, um sie vollständig zu machen. Das Reactionsproduct wird mit Wasser behandelt, wobei einige der Diketone sich lösen, andere nicht. — *Oxydation des Methyläthylketons.* Man destillirt die salpetersäurehaltigen Wässer und behandelt das Destillat mit Hydroxylaminchlorhydrat, um das Dioxim zu erhalten, welche bei 234 bis 235° schmilzt. Die zürückbleibende Flüssigkeit, aus der das Diacetyl destillirt wurde, enthält Essigsäure, Ammoniak und sehr wenig Dioxim. Das in Wasser unlösliche Oel enthält das Dinitroäthan, welches durch sein Kaliumsalz identificirt wurde. — *Oxydation des Methylpropylketons.* Man verfährt wie für das Methyläthylketon. Das Dioxim schmilzt bei 171°. Das in Wasser unlösliche Oel enthält neben wenig Acetylpropionyl Dinitropropan. — *Oxydation des Methylbutylketons.* In diesem Falle mufs man eine gröfsere Menge Salpetersäure anwenden. Um die Producte der Reaction zu trennen, destillirt man das mit Wasser gewaschene Oel im Dampfstrome und erhält der

Reihe nach Acetylbutyryl, Dinitrobutan, Isonitrosomethylbutylketon. Letzteres giebt mit Hydroxylamin das *Dioxim des Acetylbutyryls*, welches bei 169° schmilzt und mit Phenylhydrazin das bei 130° schmelzende Hydrazoxim liefert. — *Oxydation des Methylhexylketons.* Die Reaction ist nicht so energisch wie die vorhergehende; das Diketon löst sich wenig in Wasser und findet sich deswegen in dem unlöslichen Oele neben Dinitrohexan. Das Acetylcapronyl liefert ein bei 170° schmelzendes *Dioxim*, $C_8H_{16}O_2N_2$. Das Nitrohexan wurde durch sein Kaliumsalz identificirt; es wurde ferner auch die Capronsäure nachgewiesen. *Mio.*

L. Claisen. Bemerkung zu der Abhandlung von Fileti und Ponzio: „Umwandlung der Ketone in α-Diketone[1])." — Fileti und Ponzio[2]) haben aus den Resultaten ihrer Untersuchungen über die Umwandlung der Ketone $CH_3.CO.CH_2.R$ in α-Diketone $CH_3.CO.CO.R$ geschlossen, dafs die vom Verfasser und Manasse aus den Ketonen $CH_3.CO.CH_2.R$ vermittelst Amylnitrit dargestellten Isonitrosoketone die Formel $CH_3.CO.C(NOH).R$ und nicht die früher vom Verfasser befürwortete Formel $CH(NOH).CO.CH_2.R$ besitzen. Verfasser erkennt die Richtigkeit dieses Schlusses an, bemerkt aber, dafs er seine Formel nur als wahrscheinlich bezeichnet habe. *Min.*

Enrico Rimini. Ueber das Dimethylglyoxim[3]). — Es ist bekannt, dafs die Peroxyde der Glyoxime:

```
R—C——C—R'
  ||   ||
  N    N
   \O-O/
```

bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Furazanabkömmlinge liefern:

```
R—C——C—R'
  ||   ||
  N    N
   \ O /
```

während sie nach Angeli mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung die Syndioxime geben. Verfasser hat das von Scholl dargestellte Dimethylglyoximperoxyd durch Zinkstaub und Essigsäure in das *Dimethylglyoxim* verwandelt, welches zuerst von Fittig aus Diacetyl und Hydroxylamin erhalten worden ist. Das bekannte Dimethylglyoxim ist danach ein Syndioxim, was auch durch seine Ueberführung in Dimethylfurazan bestätigt wird. *Mio.*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 52, 76—77. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Gazz. chim. ital. 25, II, 266—268.

H. v. Pechmann und E. Wedekind. Ueber das Aldol des Diacetyls [1]). — 1,2-Diketone der Fettreihe gehen schon mit verdünnten Alkalien in aromatische Chinone über. Der Vorgang verläuft in zwei Abschnitten. Aus Diacetyl entsteht zunächst ein öliges Condensationsproduct, welches bisher als *Dimethylchinogen* angesprochen wurde; dieses geht unter Ringschlufs und Anhydridbildung weiter in *p-Xylochinon* über. Das ölige Zwischenglied ist nicht das eigentliche Chinogen des Diacetyls, sondern das Hydrat desselben, d. h. das Aldol des Diacetyls (3-Methyl-3-heptanol-2,4,5-trion), $CH_3.CO.C(OH)(CH_3).CH_2.CO.CO.CH_3$. Dasselbe entsteht, wenn man Normalkalilauge zu einer Lösung des Diacetyls in der vierfachen Menge Wasser zutropfen läfst, bis die Flüssigkeit farblos oder wieder schwach bräunlich geworden ist. Nach dem Ansäuern wird mit Aether extrahirt; nach Verdunstung des Lösungsmittels bleibt ein dickes, farbloses Oel zurück, das nicht erstarrt. Bei gewöhnlichem Druck ist es nicht destillirbar, geht aber unter geringer Zersetzung bei 18 mm von 126 bis 130° über. Das Aldol ist geruchlos, von bitterem Geschmack und glycolartiger Beschaffenheit. Durch Alkalien wird es in p-Xylochinon verwandelt. Phenylhydrazin liefert das Pyrazolin, welches früher [2]) als Trihydrazon beschrieben wurde. *Frw.*

F. Kehrmann. Ueber die Einwirkung von o-Aminophenol auf o-Diketone [3]). — Diacetyl liefert mit Phenyl-o-phenylendiamin einen Körper $C_{16}H_{14}N_2$, dem Formel I zukommt. Ersetzt man das o-Diamin durch o-Amidophenol, so ist die Bildung einer entsprechenden Verbindung denkbar. Thatsächlich verläuft jedoch die Einwirkung des Diacetyls auf o-Amidophenol in ganz anderer Weise. Es entsteht ein Körper $C_{16}H_{16}O_2N_2$, welchem wahrscheinlich die einen achtgliederigen Ring enthaltende Formel II zukommt:

I. N; $CH_3.C$; $CH_2:C$; $C_6H_5.N$

II. $CH_3.CO.C.CH_3$; HN; NH; O

Zur Darstellung des Körpers erhitzt man eine wässerige Diacetyllösung mit 2 Mol. o-Amidophenol eine Stunde zum Sieden und krystallisirt die ausgeschiedenen Krystalle aus siedendem Benzol um. Farblose, atlasglänzende, blätterige Krystalle vom Schmelzp.

[1]) Ber. 28, 1845—1847. — [2]) Ber. 21, 1420; JB. f. 1888, S. 1573 ff. — [3]) Ber. 28, 343—344.

239 bis 240°. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. Bildet sich aus 2 Mol. o-Amidophenol und 1 Mol. Diacetyl unter Austritt von 2 Mol. Wasser. Es ist nicht gelungen, aus Benzil ein entsprechendes Product zu erhalten; Phenanthrenchinon liefert mit o-Amidophenol ein farbloses Condensationsproduct, welches sich in Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe löst. *Min.*

Franz Feist und Hans Belart. Beiträge zur Kenntnifs des Diacetylacetons [1]). — Die Verfasser untersuchten die den „tertiären" β-Triketonen $CH(COR)_3$ isomeren normalen β-Triketone $R.CO.CH_2.CO.CH_2.CO.R$ auf ihr Verhalten, um festzustellen, ob dieselben als echte Triketone oder als Diketonalkohole oder gar als Dioxyketone reagiren. Als Repräsentant dieser sogenannten 1,3,5-Triketone wurde das von Feist aus αα-Dimethylpyron dargestellte Diacetylaceton, $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$, benutzt. Die Versuche ergaben, dafs diese Verbindung bei ihren einfachen Umsetzungen als Diketonalkohol reagirt und demgemäfs als *Heptadiënonol* zu bezeichnen wäre. Nur bei Condensation mehrerer Moleküle Diacetylaceton unter einander und bei der Rückverwandlung des Diacetylacetons in das Dimethylpyron durch Wasserabgabe mufs intermediär die Existenz der Dioxyketonform angenommen werden. — Durch Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin auf das Triketon oder auf die αα-Dimethylpyron-β-carbonsäure erhielt Feist ein Diphenylhydrazon des Triketons und das Anhydrid des Dihydrazons. Es gelang nun, die beiden analogen Verbindungen des Triketons mit Hydroxylamin zu bereiten. *Diacetylacetondioxim*, $C_7H_{10}O(NOH)_2$, bildet sich, wenn Diacetylacetonbaryum und festes, salzsaures Hydroxylamin in Aethersuspension unter öfterem Schütteln längere Zeit mit einander in Berührung gelassen werden. Weifse Nädelchen vom Schmelzp. 68,5°. Das Chlorhydrat schmilzt bei 132°; wird die alkoholische concentrirte Lösung des Salzes mit Natronlauge versetzt, so fällt das *Anhydrid des Diacetylacetondioxims*, $C_7H_{10}O_2N_2$, heraus, welches aus heifsem Wasser in gelben Nädelchen krystallisirt und bei 242,5° unter heftiger Zersetzung schmilzt. Das Anhydrid kann auch durch Erhitzen des festen Dioxims auf 120 bis 125° bis zur Beendigung der Gasentwickelung erhalten werden. Die Verfasser geben von den möglichen vier Constitutionsformeln des Anhydrids der Formel:

```
CH3.C.CH2.C.CH2.C.CH3
    ||     /\     ||
    N-----O  O----N
```

[1]) Ber. 28, 1817—1829.

den Vorzug. Durch das Dioxim und das Dihydrazon sind also bisher zwei Carbonylsauerstoffatome im Diacetylaceton nachgewiesen. Es gelang nicht, aus dem Diacetylacetondiphenylhydrazon mittelst Hydroxylamin ein Dihydrazonoxim zu gewinnen. Es gelang auch nicht, mit Acetylchlorid ein Acetylderivat des Oxims bezw. durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an das Triketon ein entsprechendes Cyanhydrin zu erhalten. Durch Einleiten von Cyanwasserstoffgas in eine Lösung von Diacetylaceton in Essigäther unter Zusatz weniger Tropfen Ammoniak entsteht ein amorphes, unbeständiges Product von der Formel $C_{16}H_{23}O_9N_5$. — Das Triketon liefert mit Phosphorpentachlorid Dimethylpyron, mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbes Product vom Schmelzp. 174°, welches wahrscheinlich mit Collie's Dimethylacetodinaphtol identisch ist. Durch Behandeln des Diacetylacetonbaryums mit Acetylchlorid in der Kälte wurde ein in weifsen Blättchen krystallisirender Körper vom Schmelzp. 44° erhalten, aus dem aber nicht ersichtlich war, wie viel Acetylgruppen in das Triketon eingetreten waren. Durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Mol. Diacetylaceton, 2 Mol. Benzoylchlorid und 2 Mol. Natriumäthylat entsteht *Dibenzoyldiacetylaceton*, $C_{21}H_{18}O_5$, welches in gelben Nadeln vom Schmelzp. 55° krystallisirt, in den gewöhnlichen organischen Solventien und in Alkali löslich, in Wasser unlöslich ist. Der Körper ist ein C-Substitutionsproduct, da er auch in Soda löslich ist. — Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid (4 Mol.) auf das Triketon in der Kälte bildet sich ein Körper $C_{31}H_{26}O_3N_8$, welchem die Constitutionsformel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH.N:CH.CO.\dot{C}H.CO.\dot{C}H.CO.CH:N.NH.C_6H_5 \\ \qquad\qquad C_6H_5.N:\dot{N} \qquad\qquad \dot{N}:N.C_6H_5 \end{array}$$

zukommt. Die Verbindung krystallisirt aus wenig siedendem Alkohol in dunkelrothbraunen Nädelchen vom Schmelzp. 152°. — Kocht man Diacetylaceton mit Acetessigester und Natriumäthylat in Benzollösung, so erhält man einen Körper $C_{18}H_{14}O_3$ (gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 170°) und die Monocarbonsäure dieses Körpers. Die Säure $C_{14}H_{14}O_5$ krystallisirt aus siedendem absoluten Alkohol in glänzenden, gelben Nädelchen vom Schmelzp. 197°, sie löst sich in Soda und Alkali mit tiefgelber Farbe und ist durch Säure wieder fällbar. Eine *genau* neutrale Lösung der Säure in Natronlauge (nicht Soda) ist violettroth gefärbt. Wahrscheinlich ist die Säure $C_{14}H_{14}O_5$ ein Naphtalinderivat. *Min.*

Richard S. Curtifs. Ueber einige Experimente mit Acetyl-

aceton und Acetessigester[1]). — Aus Silberacetylaceton und Aethyljodid hat Nef ein Oel erhalten, das aus zwei Producten besteht, von denen das eine neutral, das andere in Natronlauge löslich ist. Verfasser hat diesen Versuch in gröfserem Mafsstabe wiederholt und gefunden, dafs der neutrale Bestandtheil *α-Acetyl-β-äthoxypropylen*:

$$C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix} CH_3.COC_2H_5 \\ \cdot\cdot \\ HCCOCH_3 \end{matrix}$$

darstellt. Siedep. 71,5 bis 72° bei 15 mm. Der saure Körper, der neben dem genannten Producte erhalten wird, bildet ein Gemisch von *Acetylaceton* und *α-Aethylacetylaceton*. Man kann dieses Gemisch trennen, indem man die ätherische Lösung mit einer wässerigen Natriumcarbonatlösung (bei 0°) schüttelt, von welcher die erstere der beiden Substanzen als die stärkere Säure gelöst wird. Das Acetylaceton siedet bei 140 bis 141°. Der in Soda unlösliche Theil, bei 64 bis 67° bei 12 bis 15 mm siedend, ist mit dem von Combes bereits beschriebenen α-Aethylacetylaceton identisch. Die Bildung des α-Acetyl-β-äthoxypropylens und des α-Aethylacetylacetons bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Silberacetylaceton erklärt Verfasser, indem er einmal einen Ersatz des Silbers durch Aethyl, im anderen Falle eine Addition von Aethyljodid an dem doppelt gebundenen C-Atom annimmt. Als Acetessigester in absolut alkoholischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt wurde, entstand *β-Aethoxycrotonsäureäther*, $C_8H_{14}O_3$, vom Siedep. 30°. Auch als wasserfreies Kupfersulfat an Stelle von Salzsäuregas angewandt wurde, bildete sich dieser Ester, sowie wenn man Acetessigester mit absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen läfst. Hierdurch ist entgegen der Annahme von Claisen die Ansicht von Nef bestätigt worden, dafs zwischen den Oxymethylenverbindungen und freiem Acetessigester eine sehr nahe Analogie besteht. Als Verfasser β-Aethoxycrotonsäureester mit Brom bei — 10° in einer Aether- oder CCl_4-Lösung reagiren liefs, erhielt er ein Reactionsproduct, das aus einem neutralen und einem sauren Bestandtheile zusammengesetzt war. Der neutrale Theil war ein Gemisch von α- und γ-Brom-β-äthoxycrotonsäureester, während der saure Theil ein Gemisch von α- und γ-Bromacetessigester zu sein scheint. Durch weitere Versuche bestätigte Verfasser die Angabe Nef's, dafs, wenn man Acetessigester in ätherischer Lösung mit 1 Mol. Brom behandelt, man zu einer Mischung von gleichen Mengen α- und γ-Bromacetessigester gelangt. *Tr.*

---

[1]) Amer. Chem. J. 17, 435—443.

V. Vaillant. Einwirkung von Carbonylchlorid auf Dithioacetylaceton [1]). — Letzteres in Benzollösung mit einer Benzollösung von Carbonylchlorid zwei Monate bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, gab neben viel unverändertem Dithioacetylaceton eine kleine Menge einer in kleinen Nadeln krystallisirenden Substanz. Dieser Körper ist ein *Dimethyldiacetylpyron*, $C_{11}H_{12}O_4$, dessen Entstehung sich durch folgende Gleichung erklären läfst:

```
CH3CO.CH.CO.CH3                 CH3.C   C.CO.CH3
        >S2      + COCl2  =   O<       >CO      + H2O + S2Cl2.
CH3CO.CH.CO.CH3                 CH3.C   C.CO.CH3
```

Das Pyronderivat bildet feine, weifse Nadeln, von seidenähnlichem Aussehen, die sich am Licht rasch verändern und deren Schmelzpunkt bei 123 bis 124° liegt. *Tr.*

Sulfone. — Robert Otto. Synthese von Sulfonen aus alkylsulfinsauren Salzen mittelst ätherschwefelsaurer Salze [2]). — *Diäthylsulfon* entsteht aus der wässerigen concentrirten Lösung äquimolekularer Mengen von äthylsulfinsaurem Natrium und ätherschwefelsaurem Kalium beim mehrstündigen Erhitzen auf 150° im Rohre in einer Ausbeute von 15 Proc. nach der Gleichung: $C_2H_5SO_2Na + SO_4KC_2H_5 = (C_2H_5)_2SO_2 + SO_4KNa$. Aus Wasser bei 70° schmelzende rhombische Krystalle. — *Methylphenylsulfon* bildet sich beim längeren Erhitzen der concentrirten Lösungen von benzolsulfinsaurem Natrium und methylschwefelsaurem Kalium bei 120 bis 130° im Rohre in etwa 80 Proc. der Theorie und enthält Zersetzungsproducte der Sulfinsäure, namentlich wohl Benzoldisulfoxyd. Das reine Sulfon schmilzt bei 88°. — *Aethylphenylsulfon* vom Schmelzp. 142° entsteht in geringer Menge aus dem Gemisch der concentrirten wässerigen Lösungen von sulfinsaurem Natrium und äthylschwefelsaurem Kalium bei mehrstündigem Erhitzen auf 120 bis 130° im geschlossenen Rohre. — *Normalpropylphenylsulfon*, Schmelzp. 44°, entsteht unter den gleichen Bedingungen bei 150° in geringer Menge. Ebenso entsteht das *Amylphenylsulfon*, welches bei 37° schmilzt und kleine, wasserhelle, tafelförmige Krystalle bildet, die unlöslich in Wasser und reichlich löslich in Alkohol sind. — *Methylparatolylsulfon*, Schmelzp. 87°, wird bei 150° in 50 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten. Bei der gleichen Temperatur wird das bei 55° schmelzende *Aethylparatolylsulfon* in 30 Proc. Ausbeute gewonnen. — *Normalpropylparatolylsulfon*, Schmelzp. 53°, entsteht in geringer Menge unter Druck bei 120

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 1094—1095. — [2]) Ann. Chem. 284, 300—306.

bis 130°. — *Amylparatolylsulfon*, ölig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol wie in Aether, entsteht in geringer Menge, wie die entsprechende Phenylverbindung. *α-Naphtylmethylsulfon*, Schmelzp. 102 bis 103°, entsteht bei gewöhnlichem Druck in sehr geringer Menge, stark durch Zersetzungsproducte der Sulfinsäure verunreinigt. Unter Druck werden noch ungünstigere Ergebnisse erzielt. In weit gröfserer Menge und fast völlig rein entsteht unter gewöhnlichem Druck das *β-Naphtylmethylsulfon*, Schmelzp. 142 bis 143°. Höherer Druck erzeugt secundäre Verbindungen, aber keine bessere Ausbeute. — Aus den Versuchen geht hervor, dafs, abgesehen von der Herstellung des Methylphenylsulfons und der entsprechenden Paratolylverbindung, die Bildung von Sulfonen aus ätherschwefelsauren und alkylsulfinsauren Salzen kaum mehr als theoretische Bedeutung hat. *Frw.*

Felix Goldmann. Zur Theorie der Wirkung der Disulfone [1]. — Schulz-Greifswald sah bei Versuchsthieren, die sich in einer Luft mit sehr niedrigem Schwefelwasserstoffgehalt befanden, einen schlafähnlichen Zustand eintreten. Er fand dann, dafs pulverisirter Schwefel und auch gewisse Disulfone (Sulfonal, Trional und Tetronal) in Berührung mit frischem Leberprotoplasma das schlafmachende Gas erzeugen, und schreibt daher die einschläfernde Wirkung des Sulfonals u. s. w. zu nicht geringem Theil dem Freiwerden von Schwefelwasserstoff zu. Gegen diese Annahme spricht die von Regensburger [2]) nachgewiesene Unwirksamkeit des Schwefels im Sinne des Sulfonals und die mancher Disulfone (wie des Dimethyldisulfonmethans), deren Wirkungslosigkeit nach den Untersuchungen von Baumann, Kast und Morro durch das Fehlen der die hypnotische Wirkung bedingenden Aethylgruppen hinreichend erklärt ist. Aus den Versuchen des Verfassers ergiebt sich, dafs frisches Leberprotoplasma überhaupt keinen Schwefelwasserstoff abspaltet, weder allein noch mit wirksamen oder unwirksamen Disulfonen; ferner, dafs die Schwefelwasserstoffabspaltung erst mit der Fäulnifs auftritt und durch die Disulfone in keiner Weise beeinflufst wird. *Frw.*

Felix Goldmann. Zur Theorie der Wirkung der Disulfone [3]. — Die Angaben von Schulz sind zum Theil schon von Uschinsky [4]) durch ähnliche Versuche, wie die des Verfassers, widerlegt worden. (Vergl. das vorstehende Referat.) *Frw.*

[1]) Pharm. Zeitschr. 40, 110—111. — [2]) Zeitschr. f. Biol. 1876, Nr. 12. — [3]) Pharm. Zeitschr. 40, 121—122. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 17, 227; JB. f. 1892, S. 2239.

Kohlenhydrate, Pentosen und Hexosen.

Edmund O. von Lippmann. Die Chemie der Zuckerarten[1]. — Das vorliegende umfassende Werk stellt eine völlig veränderte Neuauflage der vom Verfasser 1882 herausgegebenen Monographie: „Die Zuckerarten und ihre Derivate“ dar. Wenn es schon damals schwierig war, sich über das Gebiet der Zuckerarten aus der Originalliteratur eingehend zu unterrichten, weil diese über zahlreiche Zeitschriften zerstreut war, so ist bei der gewaltigen Fülle der seitdem in der Chemie der Zuckerarten geleisteten bedeutungsvollen Arbeiten der Stoff schier unübersehbar angewachsen. Um so höher ist daher die Leistung des Verfassers zu beurtheilen, der seine Aufgabe, das auf dem genannten Gebiete angesammelte Material zusammenzutragen, zu sichten und übersichtlich und anregend darzustellen, mit glänzender Sachkenntnifs und Gründlichkeit und aufserordentlichem Fleifse gelöst hat. So ist ein völlig neues, einheitliches Werk entstanden, welches dem Theoretiker wie dem Praktiker in gleicher Weise von hohem Nutzen sein wird, und dessen Werth durch den umfangreichen Quellennachweis und durch sorgfältig gearbeitete Register noch erhöht wird. *Kp.*

C. A. Lobry de Bruyn. Ueber eine bequeme Darstellungsweise der stereochemischen Formeln der Kohlenhydrate[2]. — Verfasser sucht die complicirten stereochemischen Formeln der Zuckerarten dadurch anschaulicher und dem Gedächtnifs zugänglicher zu machen, dafs er sie durch Linienfiguren ersetzt. Zu dem Zwecke werden in den Formeln der Tabelle III der zusammenfassenden Abhandlung von E. Fischer[3] die schon im Namen ausgedrückten endständigen Radicale, sowie die an Kohlenstoff direct gebundenen Wasserstoffatome weggelassen und die Hydroxyle durch gerade Linien ersetzt, welche deren Plätze in den Formeln verbinden. Die Figuren sind eindeutig, wenn, wie bei Fischer, die Aldehydgruppe (oder bei den einbasischen Säuren das Carboxyl) immer obenan steht. So wird z. B. die l-Xylose von der nachstehenden Formel

$$\begin{array}{r|l} \multicolumn{2}{c}{COH} \\ H & OH \\ HO & H \\ H & OH \\ \multicolumn{2}{c}{CH_2OH} \end{array}$$

zur Aldopentose $<$. Ihr Spiegelbild, die noch unbekannte d-Xylose, bekommt das Symbol $>$. Bei der Synthese nach der Cyan-

[1] Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1895. — [2] Chemikerzeit. 19, 1682. — [3] JB. f. 1894, S. 1091—1094.

wasserstoffmethode geht die l-Xylose über in ⟨, d. h. in l-Gulose und in ⟩, d. h. in l-Idose. Die gewöhnliche d-Glukose ist ⟨. Bei dem Abbau nach Wohl verschwindet die Asymmetrie des mit der Aldehydgruppe verbundenen Kohlenstoffatomes, welches selbst zum Träger der Aldehydfunction wird. Die entstehende d-**Arabinose** ist also ⟩. Betrachtet man die vier Formeln der d- und l-Glucose und der d- und l-Gulose, nämlich ⟨ ⟩, ⟩ ⟨, so sieht man, dafs beim Drehen der Figur um 180° in der Ebene des Papiers die Formel der d-Glucose in die der d-Gulose, die Formel der l-Glucose in diejenige der l-Gulose übergeht, was der Thatsache Ausdruck giebt, dafs jedes dieser beiden Hexosenpaare nur *einem* Alkohol und *einer* zweibasischen Säure entspricht. Dafs dies bei den zwei Idosen und zwei Mannosen nicht der Fall ist, sieht man ebenfalls sofort aus ihren Strichformeln. *O. H.*

Emil Fischer. Ueber die Verbindungen der Zucker mit den Alkoholen und Ketonen[1]). — Das früher beschriebene Verfahren[2]), Alkoholglucoside mit Hülfe starker Salzsäure zu bereiten, giebt bei den leicht zerstörbaren Zuckern, besonders den Ketosen, unbefriedigende Resultate und erfordert die umständliche Entfernung grofser Säuremengen. Diese Mängel fallen bei Anwendung sehr verdünnter Salzsäure weg, und die Reaction findet ebenso vollkommen statt, wenn sie durch längeres Erwärmen unterstützt wird. Zur Bereitung von *Methylglucosid* erwärmt man Traubenzucker mit der fünffachen Menge Methylalkohol, der nur 0,25 Proc. Salzsäure enthält, 50 Stunden lang auf 100° und überläfst die ohne Entfernung der Salzsäure eingedampfte Lösung der Krystallisation. Auch hier bilden sich gleichzeitig die beiden Stereoisomeren, α- und β-Methylglucosid. Daneben entsteht noch ein drittes Product, das Anfangs an Menge überwiegt und später gröfstentheils in die Glucoside übergeht. Zur Gewinnung desselben schüttelt man den fein gepulverten Traubenzucker bei Zimmertemperatur zehn bis zwölf Stunden lang kräftig mit 20 Thln. Methylalkohol, welcher 1 Proc. Chlorwasserstoff enthält, bis zur völligen Lösung, entfernt die Salzsäure mit Silbercarbonat, dampft die Flüssigkeit im Vacuum ein und zieht den Rückstand mit Essigäther aus. Die Verbindung ist wahrscheinlich *Glucosedimethylacetal*, $CH_2OH(.CHOH)_4.CH(OCH_3)_2$; doch konnte sie

[1]) Berl. Akad. Ber. 1895, I, 219—241; Ber. 28, 1145—1170. — [2]) JB. f. 1893, S. 862; f. 1894, S. 1809 ff.

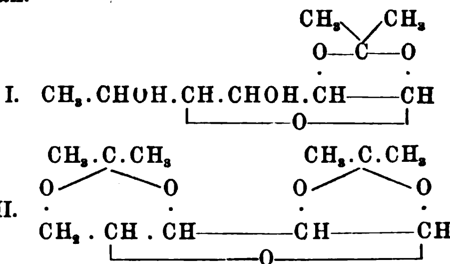
bisher ebenso wenig wie die analogen Verbindungen der anderen Zucker krystallisirt und analysirt werden. Sie bildet einen farblosen, süfsen, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aceton und Essigäther ziemlich schwer löslichen Syrup, welcher die Fehling-sche Lösung und Phenylhydrazin nicht verändert, von Emulsin, Hefeninfus und Diastase nicht gespalten, dagegen durch warme wässerige Säuren aufserordentlich leicht in Glucose zurückverwandelt wird. Beim Erhitzen mit der verdünnten alkoholischen Säure geht das Acetal grofsentheils unter Verlust von Methylalkohol in die beiden Glucoside, vorwiegend α-Glucosid, über. Auch wenn man eines der beiden reinen Glucoside auf gleiche Art behandelt, entsteht ein Gemisch der drei Verbindungen; es handelt sich also um einen umkehrbaren Vorgang, wobei der Weg von einem Glucosid zum anderen über das Acetal führt. Das neue Verfahren mit verdünnter Salzsäure ist bei Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropylalkohol und Glycerin anwendbar; bei kohlenstoffreicheren Alkoholen ist wegen der geringen Löslichkeit des Zuckers das ältere Verfahren vorzuziehen. Nach der neuen Methode lassen sich auch die leicht zersetzlichen Ketosen in Glucoside überführen und Ketone mit den Zuckern combiniren. Auf Aldehyde liefs sich das Verfahren wegen der Neigung derselben zur Polymerisation und Condensation nicht anwenden. Die von H. Schiff[1]) beschriebenen Verbindungen von Zuckerarten mit Aldehyden und Acetonen hält Verfasser für zweifelhaft. Im Einklang mit den neuen Erfahrungen steht die von dem Verfasser früher für die Glucoside aufgestellte, auf ihr den Acetalen und nicht den Aldehyden gleiches Verhalten gegründete Formel $CH_2OH.CHOH.CH.CHOH.CHOH.CHOR$ (CH und CHOR durch O verbunden). Die Formel von

Marchlewski[2]) beruht auf unrichtiger Deutung der Osazonbildung bei den Zuckern[3]). Schwieriger als die Alkylglucoside sind die Acetonderivate zu formuliren. Für das Condensationsproduct der Rhamnose mit 1 Mol. Aceton, das *Acetonrhamnosid*, nimmt Verfasser *vorläufig* die Formel I und für die Verbindung

---

[1]) JB. f. 1888, S. 2307. — [2]) JB. f. 1893, S. 1578. — [3]) Gelegentlich der Auseinandersetzung mit Marchlewski wird das *Phenylhydrazon des Benzoylacetons*, $C_{16}H_{16}N_2O$ (vgl. JB. f. 1885, S. 1644), näher beschrieben. Es bildet feine, weifse Nadeln, läfst sich aus warmem Aether umkrystallisiren und schmilzt unter Zersetzung zwischen 105 und 110°. In reinem Zustande ist die Verbindung etwa einen Tag haltbar. Durch Wärme, durch Säuren und durch Kochen in alkoholischer Lösung wird sie rasch in Methyldiphenylpyrazol verwandelt.

von *Arabinose* (analog bei Glucose, Fructose) mit 2 Mol. Aceton die Formel II an.



Die stark verdünnte Salzsäure als wasserentziehendes Mittel eignet sich auch sehr gut für die Esterbildung, besonders bei solchen Stoffen, welche concentrirte Mineralsäuren nicht vertragen. *Methyl-d-Glucoside*, $C_6H_{11}O_6.CH_3$. 1 Thl. wasserfreier, fein gepulverter Traubenzucker wird in 4 Thln. acetonfreiem Methylalkohol, der über Calciumoxyd getrocknet ist und 0,25 Proc. gasförmige Salzsäure enthält, durch Kochen am Rückflufskühler gelöst. Dann erhitzt man die Lösung im geschlossenen Rohr 50 Stunden lang auf 100° und dampft sie auf ein Drittel ihres Volums ein. Bei längerem Stehen scheidet sich α-Methylglucosid in kleinen Nadeln aus. Durch wiederholtes Erhitzen der Mutterlaugen mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol entstehen aus den anderen Producten neue Mengen der α-Verbindung, so dafs die Gesammtausbeute über 80 Proc. des angewandten Zuckers beträgt. Durch langsames Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man das *α-Methylglucosid* in scharf ausgebildeten, langen Krystallen. An Stelle des Traubenzuckers kann man zu seiner Bereitung auch Stärke verwenden. *β-Methylglucosid* krystallisirt aus der ersten zum Syrup eingedampften Mutterlauge nach mehreren Wochen und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute daran beträgt ungefähr 10 Proc. des Zuckers. Beim Erhitzen mit chlorwasserstoffsaurem Methylalkohol verwandelt sich das α-Aethylglucosid in die Methylglucoside, mit chlorwasserstoffhaltigem Aethylalkohol das α-Methylglucosid in die Aethylverbindungen. α- und *β-Methyl-l-glucosid* werden wie die d-Verbindungen aus l-Glucose erhalten und unterscheiden sich von diesen nur durch ihre entgegengesetzte optische Drehung und durch ihre Indifferenz gegen Enzyme wie Emulsin und Hefeninfus. *α-Methyl-i-glucosid*, aus gleichen Mengen der activen Componenten erhalten, hat den gleichen Schmelzpunkt wie diese. Da die Krystalle nicht gemessen werden konnten, bleibt es unentschieden, ob eine

racemische Verbindung vorliegt[1]). — Die Darstellung des *α-Aethylglucosids*, $C_6H_{11}O_6.C_2H_5$, ist etwas umständlicher und giebt nur 17 Proc. des Zuckers an fast reinem Product. Das α-Aethylglucosid krystallisirt aus heifsem Aceton in wasserhellen, luftbeständigen Säulen; es schmilzt bei 113 bis 114°, löst sich sehr leicht in Wasser und warmem Alkohol, fast gar nicht in Aether[2]). Es schmeckt süfs und hat das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = + 150{,}5^0$. Seine Zugehörigkeit zur α-Reihe folgt aus der Spaltbarkeit durch Hefeninfus. Das β-Aethylglucosid konnte bisher nicht isolirt werden. — *α-Methylgalactosid* besitzt die früher angegebenen Eigenschaften; nur wurde die specifische Drehung jetzt zu $[\alpha]_D^{20} = + 179{,}3^0$ für die krystallwasserhaltige Verbindung $C_7H_{14}O_6 + H_2O$ gefunden. Das *β-Methylgalactosid*, $C_7H_{14}O_6$, schmilzt bei 178 bis 180° corr., löst sich sehr leicht in Wasser, sowie in 25 Thln. heifsem Alkohol. In wässeriger Lösung zeigt es keine deutliche Drehung; in kalt gesättigter Boraxlösung ist $[\alpha]_D^{20} = + 2{,}6^0$. Im Gegensatz zur α-Verbindung wird es von Emulsin gespalten. Neben den beiden Galactosiden wird noch ein *drittes Product* gebildet, wenn man die ursprüngliche methylalkoholische Lösung ohne Ausfällung der Salzsäure zum dicken Syrup eindampft. Es ist ein amorphes, weifses Pulver, leicht löslich in Wasser und heifsem Eisessig, schwer in Alkohol und Aceton, reducirt Fehling'sche Lösung nicht, wird aber durch warme verdünnte Salzsäure in Zucker verwandelt. *Methylarabinosid* wird nach der neuen Methode zu 32 Proc. des angewandten Zuckers erhalten. — *Methylglucoheptosid*, $C_7H_{13}O_7.CH_3$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in büschelig vereinigten kleinen Prismen, schmilzt bei 168 bis 170° uncorr. und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Es schmeckt süfs, löst sich sehr leicht in Wasser, ferner in 20 Thln. heifsem absolutem Alkohol, sehr schwer in Aceton, fast gar nicht in Aether. Specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = - 74{,}9^0$. Von Emulsin und Hefeninfus wird es nicht angegriffen. — *Methylxyloside*, $C_5H_9O_5.CH_3$. Die in Essigäther schwerer lösliche, daher zuerst krystallisirende *β-Verbindung* schmilzt bei 156 bis 157° uncorr. und schmeckt süfs. Sie löst sich sehr leicht in

[1]) In einer Anmerkung wendet sich Verfasser abermals (vgl. JB. für 1894, S. 1094) gegen Ladenburg's (Ber. 28, 163) Auffassung des flüssigen *inactiven Coniins* als einer racemischen Verbindung und bleibt dabei stehen, dafs *bis jetzt* für kein flüssiges Gemisch zweier optischer Antipoden die Racemie nachgewiesen ist. — [2]) Die früheren Angaben, JB. f. 1894, S. 1810, bezogen sich auf ein nicht ganz reines Präparat.

Wasser, leicht in heiſsem Alkohol, woraus sie beim Abkühlen in charakteristischen, harten, farblosen, dreieckigen Krystallen herauskommt. Von heiſsem Aceton verlangt sie ungefähr die zwanzigfache und von warmem Essigester die hundertfache Menge zur Lösung. Drehung in frisch bereiteter wässeriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = -65,9^{\circ}$. Das *α-Methylxylosid*, $C_6H_{12}O_5$, krystallisirt in langen Nadeln von süſsem Geschmack und dem Schmelzp. 90 bis 92°. In organischen Lösungsmitteln löst es sich leichter als die *β*-Verbindung; in wässeriger Lösung ist $[\alpha]_D^{20} = +153,2^{\circ}$. Beide Methylxyloside werden weder von Hefeninfus noch von Emulsin gespalten. — *Methylrhamnosid*, $C_6H_{11}O_5.CH_3$, früher[1]) nur als Syrup erhalten, scheidet sich aus Essigäther in groſsen, farblosen, flächenreichen Krystallen aus. Es schmilzt bei 108 bis 109° und destillirt in kleiner Menge unzersetzt. Es schmeckt bitter, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und dreht in wässeriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = -62,5^{\circ}$. — *Ketoside.* Die Ketosen reagiren mit den Alkoholen bei Gegenwart von Salzsäure noch rascher als die Aldosen und geben den Glucosiden analog constituirte Producte. *Methylsorbosid*, $C_6H_{11}O_6.CH_3$, krystallisirt aus heiſsem Aceton in wasserklaren, dicken Tafeln, schmilzt bei 120 bis 122° uncorr., löst sich sehr leicht in Wasser und heiſsem Alkohol, etwas schwerer in kaltem Alkohol und viel schwerer in Aceton und Essigester. In wässeriger Lösung ist die Drehung $[\alpha]_D^{20} = -88,5^{\circ}$. Das Methylsorbosid wird von Emulsin und Hefeninfus nicht gespalten. Die Ausbeute bei seiner Darstellung beträgt 30 Proc. des angewandten Zuckers; der nicht krystallisirende Antheil der Reactionsproducte enthält wahrscheinlich ein isomeres Sorbosid. — *Methylfructosid* wurde bis jetzt nur als amorphe, hygroskopische Masse erhalten, welche von verdünnten Säuren sehr leicht und von Hefeninfus partiell in Fructose zurückverwandelt wird. — *Methylirung des Benzoylcarbinols.* Diese Verbindung geht mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol bei Zimmertemperatur in *Bismethylbenzoylcarbinol*, $C_{18}H_{20}O_4$, über, wahrscheinlich constituirt nach der Formel:

```
             C6H5
              .
        CH2.O.C.OCH3
         .    .
CH3O.C——O.CH2
     .
     C6H5.
```

---

[1]) JB. f. 1893, S. 864.

Die neue Verbindung krystallisirt leicht aus heifsem Alkohol, Holzgeist oder Petroleumäther, schmilzt bei 201° corr. und bewirkte in Benzollösung eine der angegebenen Formel entsprechende Gefrierpunktserniedrigung. In Wasser ist sie fast unlöslich, in Alkoholen schwer löslich; in wässerig alkoholischer Lösung reducirt sie die Fehling'sche Flüssigkeit nicht. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird sie rasch gespalten. — *Verbindungen der Zucker mit den Ketonen.* Dieselben werden im Wesentlichen nach der nämlichen Methode dargestellt, wobei die geringe Löslichkeit der Zucker allerdings störend wirkt. *Acetonrhamnosid*, $C_9H_{16}O_5$, entsteht aus wasserfreier Rhamnose [1]) und chlorwasserstoffhaltigem Aceton rasch bei Zimmertemperatur. Das Rhamnosid krystallisirt in grofsen, farblosen Prismen; es schmilzt bei 90 bis 91° uncorr., sublimirt in geringem Mafse schon unter 100° und läfst sich bei einem Druck von 1 mm fast ohne Zersetzung destilliren. Die Verbindung schmeckt bitter, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und selbst in Aether, dagegen sehr schwer in Petroleumäther. Drehung $[\alpha]_D^{20} = + 17,5^\circ$. Das reine Rhamnosid reducirt die Fehling'sche Lösung nicht. Von verdünnten Säuren wird es aufserordentlich leicht in Aceton und Rhamnose gespalten. — *Arabinosediaceton*, $C_{11}H_{18}O_5$, krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 41,5 bis 43° und destillirt in kleiner Menge unzersetzt. In Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther ist die Verbindung leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich. In warmem Wasser löst sie sich noch weniger, als in kaltem, und destillirt mit Wasserdämpfen in erheblicher Menge. Specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = + 5,4^\circ$. Durch kochende 0,1 proc. Salzsäure wird sie sehr rasch in Aceton und Arabinose gespalten. — *α-Fructosediaceton*, $C_{12}H_{20}O_6$, krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Säulen, schmilzt bei 119 bis 120° uncorr. und sublimirt schon auf dem Wasserbad. Es schmeckt bitter, hat das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = - 161,4^\circ$ und wird aus wässeriger Lösung durch Natronlauge gefällt. Auf Fehling'sche Lösung und auf Phenylhydrazin wirkt es nicht ein; durch verdünnte Salzsäure wird es leicht in seine Componenten gespalten. *β-Fructosediaceton*, $C_{12}H_{20}O_6$, wurde nur einmal erhalten. Es gleicht der α-Verbindung, schmilzt aber schon bei 97° und dreht viel schwächer; $[\alpha]_D^{20} = - 33,7^\circ$. — *Glucosediaceton*, $C_{12}H_{20}O_6$, wird wegen der Unlöslichkeit der Glucose in Aceton besser aus Glucosedimethylacetal nach einer im Original nachzu-

[1]) *Wasserfreie Rhamnose*, $C_6H_{12}O_5$, krystallisirt aus heifsem wasserfreien Aceton in Nadeln, welche bei 122 bis 126° schmelzen.

sehenden Vorschrift dargestellt. Die Verbindung krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 108°, löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform und warmem Aether, ferner in 200 Thln. siedendem Petroläther und in 7 Thln. kochendem Wasser. Aus wässeriger Lösung wird sie durch starke Natronlauge gefällt; sie schmeckt bitter und läſst sich leicht sublimiren. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -18,5^{\circ}$. Durch verdünnte Säuren wird das Glucosediaceton leicht gespalten. — Hefeninfus und Emulsin zerlegen keine dieser Acetonverbindungen. *O. H.*

L. Marchlewski. Zur Constitution der Glucoside und der Glucose [1]). — Gegenüber den Einwendungen E. Fischer's [2]) vertheidigt Verfasser nochmals seine Formel der Glucoside [3]); die Einwendungen seien unberechtigt, wenn man sich auf des Verfassers Standpunkt stelle und die Glucose von vornherein nach der Tollens'schen [4]) bezw. Skraup'schen [5]) Art formulire. *O. H.*

Emil Fischer. Ueber den Einfluſs der Configuration auf die Wirkung der Enzyme. III [6]). — Als wichtigstes Ergebniſs der neueren, mit einem gröſseren synthetischen Material [7]) angestellten Versuche ist die Spaltung des *β-Methylgalactosids* durch *Emulsin* hervorzuheben; denn hierdurch wird die Auffassung des durch Emulsin gleichfalls spaltbaren Milchzuckers als Galactosid bestätigt und auſserdem seine Zugehörigkeit zur β-Reihe wahrscheinlich gemacht, da α-Methylgalactosid von dem Enzym nicht angegriffen wird. Emulsin ist in seiner Wirksamkeit nicht auf die Derivate des Traubenzuckers beschränkt; es paſst sich ebenso gut der Galactose an und nähert sich hierin den Bierhefen, welche drei Aldosen verschiedener Configuration (Traubenzucker, d-Mannose und d-Galactose) vergähren. Ganz indifferent gegen Emulsin und Hefenauszug erwiesen sich die Methylderivate der Glucoheptose, Rhamnose, Arabinose und Xylose. Da die Configuration der Xyloside bezüglich der vier darin enthaltenen asymmetrischen Kohlenstoffatome mit derjenigen der Glucoside übereinstimmt [8]), so ist aus ihrem abweichenden Verhalten gegen die beiden Enzyme zu schlieſsen, daſs die gesammte Configuration der d-Glucoside durch das fünfte, darin mehr enthaltene asymmetrische Kohlenstoffatom noch wesentlich beeinfluſst wird. Aehnliche Unterschiede liegen bei den Ketosiden vor; Methylsorbosid ist

---

[1]) Ber. 28, 1622—1623. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) JB. f. 1893, S. 1578. — [4]) Ber. 16, 923; JB. f. 1883, S. 1362 f. — [5]) JB. f. 1889, S. 2045. — [6]) Ber. 28, 1429—1438; 1. und 2. Mittheilung s. JB. f. 1894, S. 2330 ff. — [7]) Vgl. das vorvorige Referat. — [8]) Vgl. die Configurationsformeln, JB. f. 1894, S. 1091, 1092.

sowohl gegen Hefenauszug wie gegen Emulsin beständig, während das den Glucosiden näher stehende Methylfructosid durch Hefeninfus reichlich gespalten wird. Der Abhängigkeit der Enzymwirkung von der Configuration steht ihre Beschränkung durch die Structur gegenüber. Glucoseäthylmercaptal [1]) und Glucosemethylacetal werden zwar von verdünnten Säuren, nicht aber von Emulsin oder Hefenauszug hydrolysirt. Bei den *Polysacchariden* ist die Frage der Structur und Configuration viel verwickelter, als bei den Glucosiden. Die Wirkung der Enzyme kann hier als Hülfsmittel der rein chemischen Forschung dienen; denn in ihrer Specialisirung bilden die Enzyme specifische Reagentien auf bestimmte Atomgruppen im structur- wie im stereochemischen Sinn, so für *Rohrzucker* das Invertin, für *Maltose* die Maltase [2]), für *Milchzucker* die Lactase und das Emulsin. Von den übrigen Disacchariden wird die *Trehalose* zwar nicht von Invertin und Hefenauszug, wohl aber von der Hefe (Frohberg) selbst langsam gespalten. Leichter wird sie von Diastase hydrolysirt. Durch letztere Beobachtung wird die Annahme eines besonderen Fermentes, der *Trehalase*, in Aspergillus niger, welches nach Bourquelot [3]) die Trehalose spaltet, wieder zweifelhaft, da es längst bekannt ist, dafs jener Schimmelpilz ein diastatisches Enzym enthält. — *Enzyme der Bierhefe.* Verfasser bemerkt nachträglich, dafs vor ihm schon C. Lintner [4]) aus trockener Hefe einen Auszug bereitete, welcher Maltose in Traubenzucker umwandelte. Bourquelot [5]) vertrat zwar schon 1886 die Ansicht, dafs die Maltose vor der Gährung gespalten werde, ohne jedoch entscheidende Beweise dafür beizubringen. Morris [6]) bestätigte die Hydrolyse der Maltose durch getrocknete oder mechanisch zerrissene Hefe, fand aber, dafs eine ganz frische reine Frohberg-Hefe bei Anwesenheit von Chloroform die Maltose nicht verändert. Die Erscheinungen sind in der That sehr verwickelt; denn der Erfolg hängt, wie aus neuen Versuchsreihen hervorgeht, nicht nur von der Sorte und dem Zustand der Hefe, sondern auch von der Natur und der Menge des „Betäubungsmittels" ab. Unter Anderem wurden zwei frische und feuchte Reinculturen von untergähriger Frohberg- und Saaz-Hefe verglichen mit folgenden Resultaten: Wenn die

---

[1]) JB. f. 1894, S. 1100. — [2]) Die Maltose spaltenden Enzyme sollen künftig *Maltase* (nicht Glucase) heifsen und nach ihrer Herkunft als Maismaltase, Hefemaltase u. s. w. unterschieden werden; vgl. Bourquelot, JB. f. 1893, S. 878. — [3]) JB. f. 1893, S. 878 u. 2000. — [4]) Zeitschr. ges. Brauw. 15, 106; vgl. JB. f. 1894, S. 1117. — [5]) Journ. de l'anatomie et de la physiologie 1886, S. 180 und 200. — [6]) Proc. Chem. Soc. 1895, S. 46.

Lösung mit Chloroform gesättigt war, wurde Maltose durch keine der beiden Arten und α-Methylglucosid nur durch Saaz-Hefe gespalten. Bei Anwendung von Thymol oder Toluol bewirkten beide Hefenarten die Hydrolyse der Maltose und des α-Methylglucosids. In halb mit Aether gesättigtem Wasser zerlegte die Frohberg-Hefe wohl das α-Methylglucosid, doch nicht die Maltose. Bei diesen Versuchen befanden sich die Mischungen in zugeschmolzenen Röhren. Im offenen Reagensrohr, so dafs der Aether verdunsten konnte, bewirkten beide Hefensorten in Anfangs völlig mit Aether gesättigtem Wasser die Spaltung des Glucosids und der Maltose. Aus den Versuchen folgt, dafs das Enzym, welches die Maltose bezw. das α-Methylglucosid zerlegt, nicht erst beim Trocknen der Hefe gebildet wird, sondern bereits in der normalen Hefe enthalten ist. Solange diese frisch und feucht ist, findet die Hydrolyse nur innerhalb der Zellen statt, da die Maltase nicht in die Lösung übergeht. — Die Maltase des Blutes spaltet leicht Maltose, wirkt aber auf α-Methylglucosid gar nicht ein. *O. H.*

C. Councler. Einwirkung von Phloroglucin auf Zuckerarten [1]). — Durch Behandlung gleicher Moleküle Dextrose und Phloroglucin in wässeriger Lösung, bezw. Suspension, mit Chlorwasserstoff unter Kühlung erhielt Verfasser *Dextrosephloroglucid*, $C_{12}H_{12}O_6$, nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + C_6H_6O_3 = C_{12}H_{12}O_6 + 3H_2O$. Es ist ein citronengelbes bis olivenbraunes, amorphes Pulver, welches sich gegen 200° zersetzt und sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, fast nicht in Aether und Benzol löst. Aus d-Mannose wurde nach derselben Methode *Mannosephloroglucid*, $C_{36}H_{38}O_{19}$, gebildet nach der Gleichung $3C_6H_{12}O_6 + 3C_6H_6O_3 = C_{36}H_{38}O_{19} + 8H_2O$, ein ledergelbes Pulver, das sich bei 249° dunkelbraun färbt, aber noch nicht verkohlt. Das isomere *Galactosephloroglucid*, $C_{36}H_{38}O_{19}$, ist lebhaft ziegelroth, in absolutem und wässerigem Alkohol ziemlich schwer löslich und zersetzt sich bei 210°. *Lävulosephloroglucid*, $C_{36}H_{34}O_{17}$, entsteht nach der Gleichung $3C_6H_{12}O_6 + 3C_6H_6O_3 = C_{36}H_{34}O_{17} + 10H_2O$; es ist blaugrau und zersetzt sich über 250°. *Arabinosephloroglucid*, nach der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + C_6H_6O_3 = C_{11}H_{12}O_6 + 2H_2O$ gebildet, gleicht vollständig dem früher beschriebenen Xylosephloroglucid [2]). Alle diese Verbindungen sind amorph und färben sich in ammoniakhaltiger wässeriger Lösung an der Luft roth, darauf mit Salzsäure wieder hellgelb. Andere Aldehyde reagiren leichter mit Phloroglucin als die Zuckerarten. *O. H.*

---

[1]) Ber. 28, 24—28. — [2]) JB. f. 1894, S. 1103.

C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent. Ammoniakderivate einiger Zucker [Lactose, Maltose, Galactose, Xylose, Arabinose, Rhamnose[1])]. — Trockenes Ammoniakgas wirkt auf Milchzucker oder seine Anhydride bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. In 100 ccm methylalkoholischem Ammoniak lösen sich allmählich 20 g Lactosehydrat auf; die Lösung scheidet nach 11 bis 18 Tagen *Lactose-Ammoniak*, $C_{12}H_{22}O_{11}.NH_3$, in Form fast weifser, manchmal zu Warzen vereinigter Nädelchen aus. Die Verbindung ist ein Aldehydammoniak und sehr leicht zersetzlich; sie verliert an der Luft Ammoniak. Durch Destillation der wässerigen Lösung kann man etwa die Hälfte des Ammoniaks austreiben; im Rückstand bilden sich neben Lactose braune Producte. Das Lactoseammoniak besitzt in wässeriger Lösung das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +39,5^0$. Wenn man eine äquivalente Schwefelsäuremenge zusetzt, so steigt die Rotation nach und nach bis zu derjenigen des Milchzuckers. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ist die Zersetzung bald beendigt. Salze der Ammoniakverbindung lassen sich nicht darstellen. Die drei Anhydride des Milchzuckers sind in alkoholischem Ammoniak weit weniger löslich als das Hydrat. Doch scheiden ihre Lösungen nach fünf bis sechs Wochen dem Lactoseammoniak ähnliche Krystalle aus. — Maltosehydrat löst sich zwar in methylalkoholischem Ammoniak leicht auf; die Lösung färbt sich aber nach und nach braun und scheidet braune Krystalle aus. Wenn man ammoniakalischen Aethylalkohol anwendet, so bekommt man die Verbindung rein, wenn auch wegen der geringen Löslichkeit nur in schwacher Ausbeute. Das *Maltosamin*, $C_{12}H_{20}O_{10}.NH_3$, ist unter Ausscheidung von 1 Mol. Wasser entstanden. Es bildet fast weifse, oft halbkugelige, krystallinische Massen und läfst sich unter geringer Zersetzung aus 80 proc. Methylalkohol in Form von Nadeln umkrystallisiren. Das Amin schmilzt unter Zersetzung bei 165°; sein Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = +118^0$. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es in der Kälte langsam, beim Kochen schnell in Maltose und Ammoniumsulfat zerlegt. — 100 ccm ammoniakalischer Methylalkohol lösen ungefähr 7 g Galactose auf. Nach einigen Tagen scheiden sich rosettenförmig gruppirte Krystallnadeln von *Galactosamin-Ammoniak*, $C_6H_{10}O_5.2NH_3$, ab, welche aus 1 Mol. Galactose und 2 Mol. Ammoniak unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser entstanden sind. Die Verbindung ist ziemlich hygroskopisch, sehr unbeständig und schmilzt bei 113 bis 114°

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 134—149; vgl. JB. f. 1893, S. 868.

unter Bräunung und Entwickelung von Ammoniak. Die specifische Drehung beträgt in frischer Lösung $[\alpha]_D = +87^0 3'$; sie nimmt aber bald ab und geht bei Gegenwart von Schwefelsäure in die Drehung der Galactose über. Nach der Abscheidung der beschriebenen Galactoseverbindung und manchmal gleichzeitig mit dieser krystallisirt aus der ammoniakalischen Lösung das *Galactosamin*, $C_6H_{13}NO_5$, in langen, weifsen, rosettenförmig verbundenen Nadeln, welche sich aus kochendem 80 proc. Methylalkohol umkrystallisiren und ohne Verlust an Ammoniak in einem gewöhnlichen Exsiccator trocknen lassen. Das Amin schmilzt unter Zersetzung bei 141°; sein Drehungsvermögen beträgt $+64^0 3'$. Es ist zwar beständiger als die Verbindung mit 2 Mol. Ammoniak, wird aber durch Säuren ebenfalls zersetzt. Beim Kochen mit absolutem Methylalkohol verliert das Amin ungefähr die Hälfte seines Ammoniaks; aus der erkalteten Lösung scheidet Aether einen krystallinischen Niederschlag aus. Wenn der Auflösung der Galactose in ammoniakalischem Methylalkohol von vornherein eine gewisse Menge Wasser zugesetzt wird, so scheidet sich nur Galactosamin und nicht seine Ammoniakverbindung ab. — Das *Xylosamin*, $C_5H_{11}NO_4$, gleichfalls mit methylalkoholischem Ammoniak dargestellt, ist eine weifse krystallinische Masse; es schmilzt unter Zersetzung bei 130°, dreht in wässeriger Lösung links[1] ($[\alpha]_D = -18^0 3'$) und wird durch Säuren gespalten. — Das *Arabinosamin*, $C_5H_{11}NO_4$, mufs wegen seiner grofsen Löslichkeit aus der ammoniakalisch-methylalkoholischen Lösung mit Aether ausgefällt werden. Es ist eine weifse krystallinische Masse, an der Luft beständig, schmilzt unter Zersetzung bei 124° und hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +83^0$; durch Säuren wird es zersetzt. — Rhamnose nimmt in ammoniakalisch-methylalkoholischer Lösung 1 Mol. Ammoniak und $^1/_2$ Mol. Methylalkohol auf und scheidet 1 Mol. Wasser aus. Die Verbindung des *Rhamnosamins mit Methylalkohol*, $2\,C_6H_{13}NO_4 + CH_3OH$, kann aus absolutem Methylalkohol umkrystallisirt werden; beim Erhitzen verliert sie den Methylalkohol und schmilzt dann unter Zersetzung bei 116°. In wässeriger Lösung beträgt die specifische Drehung + 38°. Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Verbindung zersetzt. Mit äthylalkoholischem Ammoniak entsteht eine Verbindung des *Rhamnosamins mit Aethylalkohol*, $2\,C_6H_{13}NO_4 + C_2H_5OH$, welche etwas unbeständiger als die Holzgeistverbindung ist, bei 80° unter

[1]) Ber. 28, 3083 steht + 18,3°; ferner bei Galactosamin + 64,3° und bei Galactosamin-Ammoniak + 87,3°.

Verlust des Alkohols und von etwas Ammoniak schmilzt und in wässeriger Lösung das Drehungsvermögen $+28^0$ besitzt. — Glucoheptose hat bis jetzt kein krystallinisches Ammoniakderivat geliefert. *O. H.*

Fonzes-Diacon. Neue Bereitung der Glycerose [1]). — Eine Lösung von Quecksilberchlorid in Glycerin trübt sich bei 100° alsbald und scheidet Calomel aus. Bei 160° wird die Reaction stürmisch, und es destillirt eine Flüssigkeit, worin *Glycerose* neben gechlorten Producten enthalten ist. Nach längerer Destillation bleibt in der Retorte eine feste, schwarze, mit Quecksilbertröpfchen durchsetzte Masse zurück, da auch das Calomel vollständig reducirt wird. Das Destillat wird von etwas Acroleïn gereinigt, mit Sodalösung neutralisirt und mit Benzol von den chlorhaltigen Oelen befreit. Man bekommt eine hellgelbe, optisch inactive, reducirende Flüssigkeit, welche mit Phenylhydrazin *Phenylglycerosazon* vom Schmelzp. 131° und den übrigen von Fischer und Tafel [2]) angegebenen Eigenschaften erzeugt. *O. H.*

R. Bader. Ueber esterartige Verbindungen des Holzgummis und der Xylose [3]). — Durch Reaction von Acetylchlorid auf Holzgummi entsteht *Monoacetylholzgummi*, $C_5H_7O_4(C_2H_3O)$, ein schwach bräunlich gefärbtes, amorphes, nur in siedendem Eisessig etwas lösliches Pulver. Wenn es mit überschüssigem Essigsäureanhydrid sechs Stunden lang auf 140 bis 150° erhitzt wird, so geht es in *Diacetylholzgummi*, $C_5H_6O_4(C_2H_3O)_2$, über, ein lockeres, amorphes, der Monoacetylverbindung ähnliches Pulver. Mehr als zwei Acetylradicale in das Molekül des Holzgummis einzuführen, gelingt nicht, was nach dem Verfasser für eine der beiden Formeln

```
CH2.CH.CHOH.CHOH.CHO   oder   CH2.CHOH.CHOH.CH.CH   (O-Brücke zwischen CH.CH)
  \O/                          |_______O_______|
```

spricht. Bei der Behandlung des Holzgummis mit Benzoylchlorid entsteht neben Benzoësäure eine schwarze Schmiere. Dagegen läfst sich nach der Baumann'schen Methode *Benzoylholzgummi*, $C_5H_7O_4(C_7H_5O)$, darstellen; es ist eine krümelige, schwach bräunliche, amorphe Masse. Eine Dibenzoylverbindung konnte nicht gewonnen werden. Beim Eintragen von Holzgummi in concentrirte Salpetersäure erhält man eine braune Lösung, woraus Wasser ein gefärbtes amorphes Gemenge von *Mono-* und *Dinitrat* fällt. Oxalsäure entsteht dabei nicht. — *Tetracetylxylose* [4]), $C_5H_6O_5(C_2H_3O)_4$,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 862—863. — [2]) JB. f. 1887, S. 1282. — [3]) Chemikerzeit. 19, 55—56, 78—79. — [4]) Vgl. Stone, JB. f. 1893, S. 853.

wurde durch Erhitzen von Xylose mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 140° dargestellt. Sie krystallisirt in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 126°. Bei dieser Acetylirung wurde einmal statt des Essigsäureesters eine kleine Menge eines Oeles von starkem Terpentinölgeruch erhalten, sowie ein dem Kolophonium ähnlich riechendes, in Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften aber davon verschiedenes Harz. Bei kurzem Erwärmen von Xylose mit Salpetersäure entsteht eine blätterig-krystallinische weifse Masse, anscheinend *Trioxyglutarsäureanhydrid*.
O. H.

Richard Bader. Ueber die Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Xylose und Arabinose [1]). — Die in vorstehender Mittheilung als Oxydationsproduct der Xylose mit rauchender Salpetersäure erwähnte weifse krystallinische Masse, das vermuthliche *Xylotrioxyglutarsäureanhydrid*, gab wegen starker Wasseranziehung und beigemengter Stickstoffverbindungen bei der Analyse keine brauchbaren Zahlen. Beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung tritt Zersetzung ein, so dafs auch die freie Säure nicht rein erhalten werden konnte. Aus dem Baryumgehalt eines *Barytsalzes*, $BaC_5H_6O_7$, wird geschlossen, dafs das ursprüngliche Product Xylotrioxyglutarsäureanhydrid von der Formel $C_{10}H_{14}O_{13}$ (warum nicht $C_5H_6O_6$?) sei. — Als Arabinose auf gleiche Weise mit rauchender Salpetersäure oxydirt wurde, entstand ein dem vorbeschriebenen täuschend ähnliches, jedoch analysirbares *Arabinotrioxyglutarsäureanhydrid*, $C_{10}H_{14}O_{13}$. Beim Kochen mit Wasser zersetzte sich das Anhydrid; die Trihydroxyglutarsäure von Kiliani [2]) konnte daraus ebenso wenig gewonnen werden, wie ein richtig zusammengesetztes Baryumsalz. *O. H.*

Hanriot. Ueber Arabinochloral und Xylochloral [3]). — Aehnlich wie die Glucose [4]) verbinden sich auch Arabinose und Xylose mit Chloral. Jedoch mufs man diese mit dem Chloral und etwas Salzsäure längere Zeit auf 100° erhitzen. Aus Arabinose wurden *zwei* isomere Verbindungen erhalten. Das *β-Arabinochloral*, $C_7H_9Cl_3O_5$, bildet kleine Krystallblätter, welche bei 183° schmelzen, bei derselben Temperatur sublimiren und im leeren Raume unzersetzt destilliren. 1 Liter Wasser von 15° löst 2,92 g davon auf; auch in Chloroform ist es schwer löslich, leichter in warmem Alkohol, Aether, Benzol. Sein Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -23{,}2°$. Gegen Reagentien verhält es sich wie *β*-Glucochloral (früher

[1]) Chemikerzeit. 19, 1851. — [2]) JB. f. 1888, S. 2310. — [3]) Compt. rend. 120, 153—155. — [4]) JB. f. 1893, S. 866; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1812 ff.

Parachloralose genannt); doch giebt es mit chlorwasserstoffsaurem Orcin eine blaue Färbung, die Glucoseverbindung eine rothe. Mit Acetylchlorid giebt das β-Arabinochloral ein *Triacetylarabinochloral*, $C_7H_6(C_2H_3O)_3Cl_3O_5$, das aus Aether in Prismen vom Schmelzp. 92° krystallisirt und sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether und Chloroform löst. Mit Benzoylchlorid konnte nur ein *Dibenzoylarabinochloral* als krystallinische, bei 138° schmelzende, in Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer lösliche Verbindung erhalten werden. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das β-Arabinochloral eine kleine Menge einer bei 257° schmelzenden, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslichen, mit den früher beschriebenen Chloralsäuren anscheinend isomeren Säure. — Aus den Mutterlaugen von der Bereitung der β-Verbindung erhält man das *α-Arabinochloral*, das aus Chloroform in Blättern vom Schmelzp. 124° krystallisirt und sich in den verschiedenen Lösungsmitteln viel leichter als die β-Verbindung auflöst. Mit Benzoylchlorid giebt das α-Arabinochloral eine bei 138° schmelzende, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche *Dibenzoylverbindung*; das Acetylderivat konnte nicht krystallisirt erhalten werden. — Das *Xylochloral*, das nur in *einer* Form erhalten wurde, bildet Krystallblätter vom Schmelzp. 132°, verflüchtigt sich theilweise schon vor dem Schmelzen und löst sich leichter als die β-Arabinoseverbindung. 1 Liter Wasser von 14,6° nimmt 10,943 g davon auf. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -13,6°$. Mit chlorwasserstoffsaurem Orcin färbt es sich blau. Sein Acetylderivat wurde nicht rein erhalten. Das *Dibenzoylxylochloral* bildet kleine, in Wasser unlösliche, in organischen Flüssigkeiten lösliche Krystalle. Analog dem Glucochloral wird den neuen Verbindungen folgende Constitutionsformel mit noch unbestimmter Stellung des Anhydridsauerstoffs beigelegt:

```
O ——— CH(CCl3)\
.               >COH.CH2OH.
CHOH—CH—CH   /
      \O/
```

O. H.

D. Gernez. Ueber das Drehungsvermögen der überschmolzenen Rhamnose [1]. — Zur Aufklärung der sogenannten Multirotation untersuchte der Verfasser das Drehungsvermögen der Rhamnose $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ in überschmolzenem Zustande. Die Beobachtungen wurden in einer Platinröhre gemacht, die an den Enden mit Glasplatten verschlossen und in einem Wasserbad erwärmt wurde. Es ergaben sich folgende zusammengehörigen Werthe:

[1] Compt. rend. 121, 1150—1152.

Temperatur	0°	16°	46°	70°	100°
Dichtigkeit	1,400	1,388	1,357	1,349	1,325
Drehungsvermögen beobachtet	9,28°	8,66°	7,57°	6,73°	5,70°
Drehungsvermögen berechnet	9,22°	8,70°	7,57°	6,73°	5,70°.

Die zur Berechnung benutzte Formel heifst[1]):

$$[\alpha]_D^t = 9{,}22^\circ - 0{,}03642\, t + 0{,}000\,012\,3\, t^2.$$

Das Drehungsvermögen der überschmolzenen Rhamnose nimmt also mit steigender Temperatur regelmäfsig ab. Da dieselbe Rhamnose in wässeriger Lösung bei 18° das Rotationsvermögen + 9,75° hatte (gegen 8,63° der überschmolzenen), so folgt, dafs das specifische Drehungsvermögen der Verbindung in der wässerigen Lösung ein anderes ist als in überschmolzenem Zustande, und dafs man bei der Erklärung der Multirotation nicht annehmen darf, der active Stoff in der Lösung sei die Rhamnose $C_6H_{12}O_5 + H_2O$. *O. H.*

C. Tanret. Ueber die molekularen Modificationen der Glucose[2]). — Verfasser unterscheidet hauptsächlich nach dem verschiedenen Drehungsvermögen *drei* Modificationen der Glucose. Die *α-Glucose* hat in frisch bereiteter Lösung das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +106^\circ$. In diesem Zustande krystallisirt die Glucose stets aus kalter wässeriger Lösung. In verdünnter wässeriger Lösung verwandelt sie sich vollständig in die β-Modification, beim Kochen in einigen Minuten, bei 15° in sieben bis acht Stunden, bei 0° in mehr als 30 Stunden und augenblicklich bei Zusatz von $^1/_{100}$ Aetzkali. In concentrirter Lösung ist die Umwandlung weniger vollständig und *darum* das Drehungsvermögen höher. Wenn man eine concentrirte Lösung verdünnt, zeigt sie Anfangs noch das höhere Drehungsvermögen, auf Zusatz von Kalilauge sofort das normale. In alkoholisch-wässeriger Lösung geht die Umwandlung der α- in die β-Modification um so langsamer und unvollständiger vor sich, je alkoholreicher die Lösung ist. Umgekehrt wird durch Zusatz von Alkohol zu einer wässerigen Lösung von β-Glucose allmählich ein Theil derselben in α-Glucose zurückverwandelt, wodurch das Rotationsvermögen steigt. Wenn man wasserfreie Glucose in kochendem Alkohol von 90 bis 95 Proc. einträgt, einige Augenblicke umschüttelt und dann rasch abfiltrirt, krystallisirt aus dem Filtrat wasserfreie α-Glucose. Wenn

[1]) Die Einzelresultate sowie die Interpolationsformel stimmen mit den von Schnelle u. Tollens, Ann. Chem. 271, 64; JB. f. 1892, S. 1816, in wässeriger Lösung erhaltenen sehr gut überein, was allerdings gegen die Schlufsfolgerung von Gernez spricht. — [2]) Compt. rend. 120, 1060—1062; Bull. soc. chim. [3] 13, 728—735; auch J. Pharm. Chim. [6] 2, 5—11, 52—54.

man aber die Mischung einige Zeit kochen läfst, so bildet sich so viel β-Glucose, dafs das Drehungsvermögen auf $+62^0$ sinkt; aus der Lösung krystallisirt dann ein Gemenge von α- und β-Glucose. Da die α-Glucose in Lösung nicht beständig ist, so gehören die üblichen Löslichkeitszahlen für Wasser und Alkohol eigentlich nicht der gewöhnlichen, sondern der β-Glucose oder einem Gemenge beider Glucosen an. — Die *β-Glucose* hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +52,5^0$. Man erhält sie krystallisirt, wenn man eine wässerige Glucoselösung unter fortwährendem Umrühren auf dem Wasserbade eindampft, oder wenn man wasserfreie Glucose schmilzt, nach dem Abkühlen auf 100^0 mit etwas β-Glucose impft und bei 95 bis 98^0 stehen läfst. In der Kälte erhält man β-Glucose wasserfrei krystallisirt, wenn man das in der Wärme dargestellte Product in seinem gleichen Gewicht kalten Wassers auflöst und unter lebhaftem Rühren mit einem Glasstab nach und nach eine grofse Menge Alkohol von 0^0 hinzufügt, oder auch wenn man eine noch lauwarme concentrirte Glucoselösung unter Rühren mit absolutem Alkohol fällt. Die β-Glucose löst sich bei 19^0 in der Hälfte ihres Gewichtes Wasser auf; diese übersättigte Lösung läfst nach einer Stunde α-Glucose auskrystallisiren. Bei längerer Berührung löst sich 1 Thl. wasserfreie β-Glucose in 1,32 Thln. Wasser von 15^0. 1 Thl. β-Glucose löst sich ferner in 4,49 Thln. kaltem Alkohol von 60 Proc., in 24 Thln. kaltem oder 3,5 Thln. siedendem Alkohol von 90 Proc., in 62 Thln. kaltem oder 7 Thln. kochendem Alkohol von 95 Proc. und in 140 Thln. kaltem oder 30 Thln. siedendem Alkohol von 99,4 Proc. — Die *γ-Glucose* hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +22,5^0$. Sie entsteht, wenn man geschmolzene oder durch Eindampfen erhaltene Glucose auf 110^0 erhitzt. Nach einiger Zeit bekommt man ein krystallinisches Gemenge von β- und γ-Glucose, das man in seinem gleichen Gewicht kalten Wassers auflöst und unter Umrühren mit absolutem Alkohol fällt. Das Verfahren mufs einige Mal wiederholt werden, bis das richtige Drehungsvermögen erreicht ist. Die γ-Glucose geht in wässeriger Lösung unter denselben Bedingungen wie die α-Modification in β-Glucose über. Die Löslichkeit der γ-Glucose in kaltem Wasser oder Alkohol ist ungefähr $^1/_2$ bis $^3/_4$ von derjenigen der β-Glucose. Die kryoskopische Untersuchung ergiebt für die drei Modificationen das nämliche Molekulargewicht. — Geschmolzene Glucose hat unmittelbar nach der Auflösung das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +59^0$; sie ist entweder eine Mischung von α- und β-Glucose, oder vielleicht ein vierter Isomeriezustand der Glucose. *O. H.*

Berthelot. Thermochemische Beziehungen zwischen den isomeren Zuständen der gewöhnlichen Glucose [1]. — Verfasser bestimmte von den drei Glucosemodificationen Tanret's [2]) die Lösungswärmen und diejenigen Wärmemengen, welche auf Zusatz von 2,5 Mol. Natriumhydroxyd in halbnormaler Lösung auf 1 Mol. gelöster Glucose frei werden. Da das Alkali die α- und die γ-Glucose in β-Glucose verwandelt, so ist der Endzustand in allen drei Fällen der gleiche und ergeben sich die Umwandlungswärmen aus den Differenzen:

	Auflösung Cal.	Zusatz von 2,5 NaOH Cal.	Summe Cal.
α-Glucose ($[\alpha]_D = 106^0$)	— 2,15	+ 3,60	+ 1,45
β-Glucose ($[\alpha]_D = 52,5^0$)	— 0,96	+ 3,96	+ 3,00
γ-Glucose ($[\alpha] = 22,5^0$)	— 1,42	+ 3,75	+ 2,33

Die Zahlen beziehen sich auf je 1 g-Mol. wasserfreier Glucose, $C_6H_{12}O_6$. Der Uebergang eines Moleküls fester wasserfreier α-Glucose in β-Glucose absorbirt also 1,55 Cal., derjenige eines Moleküls γ-Glucose in β-Glucose absorbirt 0,67 Cal. *O. H.*

Carl Boettinger. Ueber Glucosazon aus Sumach und Vallonen [3]). — Wenn man die von dem Verfasser früher [4]) in unreinem Zustande erhaltenen Osazone aus den Extracten von Sumach und Vallonen aus Methylalkohol und dann aus Aceton umkrystallisirt, so werden sie gereinigt und zeigen dann alle Eigenschaften des *Phenylglucosazons*. Dabei wird aus dem Glucosazon des Sumachs eine bei 223° sinternde, in kochendem Alkohol und Aceton aufserordentlich schwer lösliche Beimengung entfernt. — *Glyoxylsäure* bildet mit *Traubenzucker* eine leicht zersetzliche, noch nicht ganz rein erhaltene, acetalartige Verbindung. *O. H.*

Emil Fischer. Ueber Glucoseaceton [5]). — Dem Verfasser ist es nunmehr auch gelungen, die Verbindung der Glucose mit *einem* Molekül Aceton zu erhalten, welche bei der Bereitung des Glucosediacetons [6]) als Zwischenproduct entsteht. Man verbindet die Glucose in der Kälte mit Methylalkohol und schüttelt das Product mit Aceton, das 0,5 Proc. Chlorwasserstoff enthält. Die so erhaltene Lösung wird alsbald mit Bleicarbonat und Silber-

[1]) Compt. rend. 120, 1019—1023. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Arch. Pharm. 233, 125—127. — [4]) JB. f. 1890, S. 2182. — [5]) Ber. 28, 2496—2497. — [6]) Dieser JB., S. 1291.

carbonat von der Salzsäure befreit, mit Thierkohle geklärt und auf dem Wasserbade eingedampft. Nach der Reinigung krystallisirt das *Glucoseaceton*, $C_6H_{10}O_6:C(CH_3)_2$, aus heifsem Essigäther in farblosen, feinen, verfilzten Nadeln, welche bei 160 bis 161° corr. schmelzen, bei 100° noch nicht sublimiren, jedoch bei raschem Erhitzen in kleiner Menge fast unzersetzt destillirt werden können. Die Verbindung schmeckt bitter, löst sich leicht in Wasser und wird durch Natronlauge nicht ausgefällt. Specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -11,0°$. Das Glucoseaceton löst sich in 20 bis 25 Thln. heifsem Essigester, sowie leicht in Alkohol und Aceton. Durch verdünnte Säuren wird es leicht gespalten; doch reducirt es die Fehling'sche Lösung nicht und verhält sich indifferent gegen Emulsin und die Enzyme der Hefe. Wegen des letzteren Umstandes besitzt es wahrscheinlich eine andere Structur als die Alkoholglucoside. *O. H.*

C. Tanret. Ueber die Essigsäureester der Zucker [1]. — Verfasser untersuchte die Frage, ob die Esterisation der Zuckerarten mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat einerseits, oder Chlorzink andererseits zu den nämlichen Producten führe, und kam dabei zu folgenden Resultaten: 1. Die „beständigen Zucker, wie die *Inosite*“, geben mit beiden Zusätzen die nämlichen Ester. Das *Hexacetat* des gewöhnlichen *Inosites* [2] schmilzt bei 215°, dasjenige des *racemischen* Inosites bei 110° und die Hexacetate der *activen* Inosite bei 96°; letztere haben das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +10°$. — 2. Die *Di-* und *Polysaccharide*, wie Rohrzucker, Raffinose, Inulin, Helianthenin, werden durch Natriumacetat in Ester übergeführt, woraus man durch Verseifung mit Baryt das ursprüngliche Kohlenhydrat zurückgewinnen kann. Durch Zinkchlorid aber werden sie in die Ester der durch Hydratation daraus entstehenden Glucosen verwandelt. — 3. Mit den *Glucosen* ist die Reaction complicirter. Aus gewöhnlicher Dextrose wurden durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder Chlorzink *drei* verschiedene krystallisirte *Pentacetate*, $C_6H_7(C_2H_3O_2)_5O$, erhalten. Das *α-Pentacetin* [3] entsteht fast ausschliefslich, wenn man nur sehr wenig Natriumacetat oder Zinkchlorid — von letzterem nicht mehr als $^1/_{300}$ der entwässerten Glucose — anwendet. Es krystallisirt aus heifsem Weingeist in

---

[1] Compt. rend. 120, 194—197; Bull. soc. chim. [3] 13, 261—273; auch J. Pharm. Chim. [6] 1, 228—232. — [2] JB. f. 1887, S. 2253, 2254. — [3] Identisch mit Herzfeld's *Octacetyldiglucose*, JB. f. 1880, S. 1011, die später von Franchimont, JB. f. 1892, S. 2448 als *Pentaacetylglucose* erkannt wurde.

seidenglänzenden Nadeln, schmilzt bei 130° und dreht schwach rechts; $[\alpha]_D = +3,66^0$ in 9 proc. Chloroformlösung. Es löst sich wenig in heifsem Wasser, nach allen Verhältnissen in Chloroform, ferner bei 15° in 76 Thln. 95 gradigen Alkohols, 47 Thln. Aether und 7 Thln. Benzol. Wie seine Isomeren reducirt es die Fehling'sche Lösung und läfst sich im leeren Raum ein wenig oberhalb des Schmelzpunktes sublimiren. Das *β-Pentacetin* entsteht neben der α-Verbindung, wenn die Menge des Condensationsmittels erhöht wird. Mit 0,3 g Zinkchlorid auf 3 g Glucose bildet es sich fast allein. Man erwärmt gegen 100° bis zum Beginn der Reaction, nimmt vom Feuer und fällt nach dem Erkalten mit Wasser aus. Das Product wird wiederholt aus Aether umkrystallisirt. Das β-Pentacetin krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt bei 86°; es löst sich ein wenig in kochendem Wasser, ferner bei 15° in 21,8 Thln. Alkohol von 95 Proc., in 12,7 Thln. Aether, 2,3 Thln. Benzol und nach jedem Verhältnifs in Chloroform. In 9 proc. Chloroformlösung ist $[\alpha]_D = +59^0$. Das *γ-Pentacetin* [1]) bildet sich, wenn die α- oder β-Verbindung mit ihrem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid und $^1/_{20}$ Zinkchlorid einige Minuten gekocht wird. Es krystallisirt aus siedendem Alkohol in Nadeln, schmilzt bei 111°, löst sich etwas in kochendem Wasser, sehr leicht in Chloroform, bei 15° in 53 Thln. Alkohol von 95 Proc., in 36 Thln. Aether und in 6,1 Thln. Benzol. Es dreht am stärksten nach rechts; $[\alpha]_D = +101,75^0$. Die drei Pentacetine geben beim Verseifen Glucose mit den nämlichen Eigenschaften. *O. H.*

Heinrich Wolff. Ueber Dextrosebenzhydrazid [2]). — Da sich die von Herzfeld und Wolff [3]) dargestellten Verbindungen der Aldosen mit Amidoguanidin wegen ihrer grofsen Löslichkeit zur Trennung der Aldosen von anderen Zuckern nicht recht eignen, wurden die Verbindungen der Aldosen mit Säurehydraziden [4]) untersucht. Beide Stoffe reagiren auf einander nach der Gleichung: $R.CO.NH.NH_2 + O:CH.R' = R.CO.NH.N:CH.R' + H_2O$. Die Condensation erfolgt durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen der Ingredientien mit 96 proc. Alkohol am Rückflufskühler. Das *Dextrosebenzolsulfonhydrazid*, $C_6H_5.SO_2.NH.N:CH.C_5H_{11}O_5$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln, die bei 154 bis 155° unter Zersetzung schmelzen. In Aether ist es unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem leichter löslich; in kaltem Wasser löst

---

[1]) Vgl. Erwig u. Königs, JB. f. 1889, S. 2041; Franchimont, JB. f. 1892, S. 2448; f. 1893, S. 867. — [2]) Ber. 28, 160—163. — [3]) JB. f. 1893, S. 850; f. 1894, S. 1111. — [4]) Vgl. auch Radenhausen, JB. f. 1894, S. 1102.

es sich wenig, aus lauwarmem läfst es sich in rhombischen Krystallen erhalten; durch heifses Wasser wird es zersetzt. Die Lösung ist linksdrehend. — *Dextrosebenzhydrazid*, $C_6H_5.CO.NH.N:CH.C_5H_{11}O_5$, gleichfalls linksdrehend und von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen, krystallisirt in Nadeln vom Schmelz- und Zersetzungsp. 171 bis 172° [1]). Beim Kochen mit Wasser wird die Verbindung glatt in Dextrose und Benzhydrazid zurückgespalten. Letzteres kann mit Benzaldehyd als unlösliches Benzalbenzhydrazid ausgefällt und so die Dextrose isolirt werden. Aus Invertzuckersyrup konnte der Verfasser durch Ausfällen der Dextrose mit Benzhydrazid die Lävulose nahezu rein und durch Zersetzung des Dextrosebenzhydrazids mit Benzaldehyd die Dextrose völlig rein gewinnen. *O. H.*

Alex. Herzfeld. Nitrobenzhydrazidglucose [2]). — Radenhausen hat die Beobachtung gemacht [3]), dafs die Verbindung der Arabinose mit Nitrobenzhydrazid sich beim Kochen mit Wasser leicht spaltet. Die entsprechende *Verbindung der Glucose*, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.N:C_6H_{12}O_5$, ist ebenfalls in kochendem Wasser sehr schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser wird sie theilweise und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Benzaldehyd vollständig gespalten. In letzterem Falle scheidet sich die Benzalverbindung des Säurehydrazids aus. Die Anwendung der Hydrazide wird sich vielleicht zur Isolirung von Zuckerarten nützlich erweisen. *O. H.*

Alexander und Wilhelm Herzfeld. Ueber das Reactionsproduct von Glucose und Semicarbazid [4]). — Zur Darstellung von freiem *Semicarbazid* wurde gebrannter Marmor zu einem dicken Kalkbrei abgelöscht und in geringen Mengen mit der berechneten Menge Semicarbazidsulfat in einer Reibschale so verrührt, dafs letzteres Anfangs immer im Ueberschufs vorhanden war. Die Paste wurde längere Zeit mit starkem Alkohol geschüttelt, dann vom Gyps abfiltrirt und der Alkohol verdampft. Das zurückbleibende reine *Semicarbazid* schmilzt bei 94 bis 95°. Bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen desselben mit der molekularen Menge Traubenzucker im Autoclaven auf 100° entstand ein zäher Kuchen, der sich in kochendem absoluten Alkohol zum Theil löste. Der Rückstand war in Wasser leicht, in verdünntem Alkohol schwer löslich. Aus letzterer Lösung schieden sich beim Erkalten kleine, glänzende

---

[1]) Lobry de Bruyn und van Ekenstein geben 186 bis 187° an; Ber. 28, 3079. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1895, S. 115—116; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 635. — [3]) JB. f. 1894, S. 1103. — [4]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1895, S. 853—856; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 1038—1039.

Säulen ab, die unter Zersetzung bei 162 bis 165° schmolzen. Bei der Behandlung mit heifsem 96 proc. Alkohol verloren die Krystalle den Glanz und schmolzen nun bei 181 bis 183°. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nahmen sie wieder die ursprünglichen Eigenschaften an. Die höher schmelzende Verbindung enthielt 14,60 Proc. Stickstoff, die niedriger schmelzende 14,97 Proc. Hieraus läfst sich keine Formel ableiten. Durch Erwärmen in wässeriger Lösung mit Benzaldehyd wird die Semicarbazidverbindung leicht gespalten. *Benzalsemicarbazid* scheidet sich in Blättchen vom Schmelzp. 215° aus; das Filtrat enthält Glucose. Die Darstellung der Semicarbazidverbindung bei Gegenwart von Natriumacetat ergab dasselbe, bei 165° unter Zersetzung schmelzende Product. Als Reagens auf Traubenzucker halten die Verfasser das Semicarbazid für ungeeignet. *O. H.*

C. A. Lobry de Bruyn. Ammoniakderivat der d-Glucose[1]. — Wasserfreie Glucose ist in äthylalkoholischem Ammoniak fast unlöslich, während sie sich in der absolut methylalkoholischen Lösung des Gases leicht auflöst. 0,5 Liter bei 15° gesättigte Lösungsmittel nehmen im Verlauf von acht Stunden 100 g Glucose und bei längerem Stehen noch mehr auf. Noch löslicher ist das Glucosehydrat, wovon sich 10 g in 10 ccm methylalkoholischem Ammoniak lösen. Die filtrirte Lösung scheidet nach einigen Wochen das d-Glucosamin in Nadeln aus, die sich oft zu nierensteinähnlichen Kugeln zusammenlagern. Man erhält die Hälfte der theoretischen Ausbeute. Das *d-Glucosamin*, $C_6H_{13}NO_5$, ist kein Aldehydammoniak; es kann aus 90- bis 95 proc. Holzgeist unter Vermeidung langen Kochens umkrystallisirt werden; es scheidet sich beim Erkalten in rosettenförmig gruppirten Nadeln aus, welche unscharf bei 127 bis 128° unter Bräunung schmelzen. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist das Glucosamin unlöslich; in wässeriger Lösung hat es das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 19,5°$. Diese Lösung zersetzt sich bei längerem Stehen allmählich, beim Kochen rasch unter Ammoniakverlust. Säuren zerlegen das Glucosamin besonders in der Wärme alsbald in d-Glucose und Ammoniak, so dafs letzteres mit titrirter Säure bestimmt und Salze des Glucosamins nicht dargestellt werden können. Durch Kochen mit Kalilauge kann man das Ammoniak nicht vollständig austreiben. Bei mehrstündigem Kochen mit absolutem Methylalkohol löst sich das

---

[1]) Ber. 28, 3082—3084, ausführlich: Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 98—105; vorläufige Mitth.: JB. f. 1893, S. 867.

d-Glucosamin langsam ohne merkliche Ammoniakentwickelung auf; danach fällt Aether einen hygroskopischen, krystallinischen, noch nicht näher untersuchten Niederschlag aus. — Die Mutterlaugen von der Darstellung des d-Glucosamins scheiden allmählich anders aussehende Kryställchen ab. — Verfasser vermuthet, dafs die Constitution der Osamine durch eine Imidformel, für Glucosamin:

$$CH_2OH(CHOH)_3.\overset{NH}{\widehat{CH-CH}}OH,$$

dargestellt werden müsse. *O. H.*

W. E. Stone. Die Einwirkung von Ammoniak auf Dextrose[1]). — Ohne vorherige Kenntnifs der Untersuchung von Lobry de Bruyn und Franchimont[2]) hat der Verfasser durch mehrwöchentliches Stehenlassen von Glucose mit alkoholischem Ammoniak ebenfalls die krystallinische Ammoniakverbindung derselben dargestellt. Jedoch betrachtet er sie als *Aldehydammoniak*[3]) von der Formel $C_6H_{12}O_6.NH_3$. Die Verbindung schmeckt süfs, reagirt alkalisch, schmilzt scharf bei 122 bis 123° (uncorr.) und zeigt in wässeriger Lösung das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 22$ bis 22,7° ohne Birotation. 5,7 mg der Verbindung reduciren 1 ccm unverdünnte Fehling'sche Flüssigkeit; dabei mufs länger gekocht werden als bei Glucose. Durch Hefe wird die Glucose-Ammoniakverbindung sehr langsam, aber vollständig vergohren. Phenylglucosazon bildet sich aus der Ammoniakverbindung mit Phenylhydrazinhydrochlorid und Natriumacetat erst nach längerem Erwärmen auf 100°. Freies Phenylhydrazin wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das Glucoseammoniak nicht ein. Wenn letzteres in wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird, so scheiden sich beim Verdunsten einige nadelförmige. Kryställchen von einer noch nicht näher untersuchten Schwefelverbindung aus; in gröfserer Menge kann man eine Schwefelverbindung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung erhalten. *O. H.*

C. A. Lobry de Bruyn. Wirkung verdünnter Alkalien auf die Kohlenhydrate. I. Vorversuche[4]). — Verfasser beobachtete, dafs kleine Mengen Alkalien das optische Drehungsvermögen der

---

[1]) Amer. Chem. J. 17, 191—196. — [2]) JB. f. 1893, S. 867; s. auch vorstehendes Referat. — [3]) Da diese Formel nur auf einer durch Kochen mit Kalilauge ausgeführten Bestimmung des Ammoniaks beruht, wobei letzteres nicht vollständig ausgetrieben wird, so hält Lobry de Bruyn, Ber. 28, 3084, dem gegenüber seine um H_2O ärmere Formel aufrecht. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 156—165.

d-Glucose und anderer Zuckerarten bei längerer Berührung erheblich herabdrücken. Es handelt sich nicht um die mit aufserordentlich grofser Geschwindigkeit erfolgende Aufhebung der Multirotation durch Alkalien, sondern um eine mit abnehmender Geschwindigkeit, die von Concentration und Temperatur abhängt, verlaufende Contactwirkung des Alkalis, wovon nur ein kleiner Antheil durch nebenher gehende Säurebildung neutralisirt wird. Ansäuern der Reactionsmischung stellt die ursprüngliche Drehung nicht wieder her. Bei 63° geht das Rotationsvermögen von 20 g Glucose mit 0,5 g Aetzkali in 500 ccm Wasser in fünf bis sechs Tagen auf ungefähr 0 herab und ändert sich dann nicht mehr. Um Braunfärbung zu vermeiden, wendet man besser concentrirtere Kalilauge bei Zimmertemperatur an. 5 g Glucose, mit 1,4 g Aetzkali in Wasser bis zu 50 ccm gelöst, verlieren ihr Drehungsvermögen vollständig in drei bis vier Tagen. Durch Neutralisiren der Reactionsmischungen mit Schwefelsäure und weitere Bearbeitung nach bekannten Methoden erhielt Verfasser einen inactiven Zuckersyrup, woraus (der Umwandlung entgangene?) gewöhnliche Glucose krystallisirte. Andere Basen, wie Ammoniak, Baryt und Kalk, bewirken die nämliche Umwandlung etwas langsamer. Aehnliche Erscheinungen treten auch bei der Wirkung der Alkalien auf andere Zuckerarten, wie z. B. *Xylose*, *Galactose*, ein. *O. H.*

C. A. Lobry de Bruyn und W. Alberda van Ekenstein. Wirkung der Alkalien auf die Zucker. II. Gegenseitige Umwandlung von Glucose, Fructose und Mannose in einander [1]. — Die Umwandlung kann mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Magnesia, sowie mit Pottasche oder Soda ausgeführt werden. Es handelt sich also um eine Wirkung der Hydroxylionen; die besondere Natur der Base zeigt sich in den Reactionsproducten nur dadurch, dafs Kalk bei verlängerter Einwirkung Saccharinsäure [2] erzeugt, die Alkalien nicht. Am zweckmäfsigsten wird die Umwandlung bei 70° mit Kalk bewirkt, der schliefslich durch einen Kohlensäurestrom wieder entfernt werden kann. 100 g Glucose, in 400 g Wasser gelöst, werden durch 5 g Kalk bei 70° in einigen Stunden umgewandelt. Dabei geht die Glucose zum Theil (6 bis 7 Proc.) in *Mannose* über, welche als Phenylhydrazon abgeschieden und als *α-Methylmannosid* [3]) gekennzeichnet wurde. Letzteres krystallisirt, schmilzt bei 185° und hat das specifische Drehungs-

---

[1]) Ber. 28, 3078—3082, ausführlich: Rec. trav. chim. Pays-Bas 14. 203—216. — [2]) Kiliani, JB. f. 1882, S. 1122. — [3]) Vgl. diesen JB., S. 1286 ff.; E. Fischer, Ber. 28, 1145.

vermögen $[\alpha]_D = + 78{,}9^0$. Ein anderer Theil der Glucose verwandelt sich in *Fructose*. Ein gewisser Theil der Glucose bleibt unverändert, und ein weiterer Antheil geht in organische Säuren über. — Wie die Glucose so wird auch die *Fructose* bei der Behandlung mit Alkalien nahezu inactiv, indem sie sich zum Theil in *Mannose* und *Glucose* verwandelt. Endlich geht die *Mannose* bei gleicher Behandlung theilweise in *Glucose* und *Fructose* über. Galactose bildet sich bei diesen Umwandlungen nicht. In jedem Fall tritt ein gewisser Gleichgewichtszustand ein, der aber je nach dem Ausgangszucker verschieden zu sein scheint. Die Verfasser erklären die Umwandlungen durch intramolekulare Umlagerung unter dem Einflufs der Hydroxylionen, woran nur die zwei ersten Kohlenstoffatome der Glucose betheiligt sind. Die Gruppe –CHOH –CHO der Glucose geht durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser in

```
    O
   / \
—CH——CH . OH
```

über, wobei C_1 asymmetrisch wird. Durch Umlagerung wird die Gruppe –CO–CH_2.OH der Fructose gebildet. Der umgekehrte Vorgang erzeugt die mit der früher vorhandenen stereoisomere Gruppe

```
—CH—CH . OH,
   \ /
    O
```

welche durch Anlagerung und Abspaltung von Wasser zur Mannose führt. Die Fructose ist also immer Zwischenproduct, und dafs kein eigentlicher Gleichgewichtszustand eintritt, erklärt sich, wenn man annimmt, dafs die hypothetische Zwischengruppe neben der Fructose auch Säure, –CH_2–COOH, erzeugt. Die Verfasser vermuthen ferner, dafs die aufgefundenen Reactionen bei der Assimilation der Pflanzen betheiligt seien. Auch erklären sich dadurch die Beobachtungen, dafs mit Kalk behandelte Zuckerrohrsyrupe bei der Inversion nicht linksdrehend werden, sondern fast inactiv bleiben. — In einem Nachtrage geben die Verfasser folgende Erklärung für die Birotation der d-Glucose. Die Glucose mit $[\alpha]_D = 53^0$ hat die Formel

```
                      O
                     / \
CH2OH . (CHOH)3 . CH——CHOH
```

(welche der beiden möglichen stereoisomeren bleibt dahingestellt). Das gewöhnliche feste Hydrat ist dann .CHOH.$CH(OH)_2$, das Anhydrid .CHOH.CHO; beide geben gleich nach dem Lösen

$[\alpha]_D = 106^0$. Langsam durch Wasser (Spuren von Wasserstoff- und Hydroxylionen), schneller durch Säuren (Wasserstoffionen), augenblicklich durch Alkalien (Hydroxylionen) gehen sie bei gewöhnlicher Temperatur in die Oxydmodification über. Die Drehungsänderung rührt von der Entstehung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms her. *O. H.*

Horace E. Horton. Die Verwendung von schwefliger Säure, ($HNaSO_3$) in der Fabrikation von Glucosesyrup und Traubenzucker[1]). — Der Verfasser stellte Versuche an über den Einfluſs von schwefliger Säure (Natriumbisulfit und Salzsäure) auf Farbe und Glanz des Glucosesyrups und des Traubenzuckers, auf die Temperatur, bei welcher der mit Glucosesyrup bereitete Kandirzucker (Zuckerglasur, candy) sich verfärbt, und auf die Krystallisation des Traubenzuckers. In allen Beziehungen erwies sich der Zusatz von schwefliger Säure als vortheilhaft. Auch beeinträchtigt die richtig angewandte schweflige Säure nicht die Gährfähigkeit des Traubenzuckers und ist nicht Schuld daran, wenn der Kandirzucker (Gemenge von Rohrzucker mit Glucose) klebrig wird. *O. H.*

J. Vogel. Untersuchung einiger „reiner“ Traubenzuckerarten[2]). — Mittelst der Osazonprobe fand der Verfasser, daſs selbst die von den ersten chemischen Fabriken als „chemisch rein“ bezogenen Traubenzuckersorten erhebliche Mengen von *Maltose* (vielleicht auch Isomaltose) enthalten. *O. H.*

W. Alberda van Ekenstein. Krystallisirte d-Mannose[3]). — Verfasser erhielt die d-Mannose in nur wenig hygroskopischen prismatischen Krystallen. Die wässerige Lösung hat veränderliches Drehungsvermögen; sie dreht Anfangs links, später rechts. *O. H.*

Duyvené de Witt. Verfahren zur Darstellung von Mannose[4]). — Verfasser benutzte das von Herzfeld[5]) vorgeschlagene Verfahren der Spaltung der Phenylhydrazone mit Benzaldehyd zur Darstellung von Mannose. Steinnuſsabfälle wurden mit verdünnter Salzsäure gekocht und das neutralisirte und entfärbte Filtrat mit der dem Mannosegehalt entsprechenden Menge von Phenylhydrazinhydrochlorid und überschüssigem Natriumacetat gefällt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden am Rückfluſskühler mit einem Gemisch von Benzaldehyd, Alkohol und Wasser zwei

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **17**, 281—286. — [2]) Chemikerzeit. **19**, 451. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 329. — [4]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1895, S. 794—795; Ref.: Chem. Centr. **66**, II, 862—863. — [5]) Vgl. diesen JB., S. 1319.

Stunden lang erhitzt. Das gelbe Filtrat, mit Aether gewaschen, lieferte beim Eindampfen im Vacuum einen Syrup, der 89,6 Proc. Mannose enthielt. *O. H.*

Emil Fischer und Irving Wetherbee Fay. Ueber Idonsäure, Idose, Idit und Idozuckersäure[1]). — Diese letzten, bisher noch fehlenden Säuren, Zucker und Alkohole der Mannitgruppe leiten ihre Namen von „idem“ ab, womit der gleichartige geometrische Aufbau ihres Moleküls angedeutet werden soll. Aus der Configurationsformel[2]) des Zuckers, z. B. der l-Idose:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & H & & OH & H & & OH & \\ & & \cdot & & \cdot & \cdot & & \cdot & \\ HO\,.\,CH_2 & . & C & . & C & . & C & . & C\,.\,COH \\ & & \cdot & & \cdot & \cdot & & \cdot & \\ & & OH & & H & OH & & H & \end{array}$$

ist ersichtlich, dafs die Anordnung der Hydroxyle und Wasserstoffatome an je zwei auf einander folgenden asymmetrischen Kohlenstoffatomen (von der Bindungsstelle aus betrachtet) immer die gleiche ist, und dafs dieses System im Gegensatz zu den übrigen Hexosen bei der Oxydation keine inactive Weinsäure liefern kann, einerlei an welcher Stelle die Kohlenstoffkette gesprengt wird. Die *l-Idonsäure* entsteht neben l-Gulonsäure bei der Anlagerung von Cyanwasserstoff an reine Xylose. Man verfährt auf die früher[3]) beschriebene Weise, läfst die Mischung aber sechs bis zehn Tage stehen. Durch wiederholte Krystallisation des Lactons wird die Gulonsäure gröfstentheils entfernt und aus den Mutterlaugen die l-Idonsäure als *Brucinsalz* abgeschieden. Dieses krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen Prismen oder langen viereckigen Blättchen und schmilzt unter Zersetzung bei 185 bis 190° corr. Es löst sich in 200 Thln. kochendem Methylalkohol, sehr schwer in Aethylalkohol, sehr leicht in Wasser[4]). Aus dem Brucinsalz gelangt man über das Baryumsalz zur freien Säure, welche, mit ihrem Lacton gemischt, nur als linksdrehender Syrup erhalten wurde. Charakteristisch ist das Doppelsalz von *idonsaurem Cadmium* mit *Cadmiumbromid*, $Cd(C_6H_{11}O_7)_2 + CdBr_2 + H_2O$, welches in sehr feinen, farblosen Nadeln krystallisirt, bei 100° wasserfrei wird und unter Zersetzung bei 205° corr. schmilzt. Es löst sich in der gleichen Menge heifsen Wassers und dreht $[\alpha]_D^{20} = -3{,}25°$. Die neu-

---

[1]) Ber. 28, 1975—1983. — [2]) Vgl. JB. f. 1894, S. 1092. — [3]) JB. f. 1891, S. 2163. — [4]) Das zum Vergleich untersuchte *l-gulonsaure Brucin* schmilzt unter Zersetzung schon bei 155 bis 158° und löst sich bereits in 50 Thln. heifsem Alkohol.

tralen Salze der Idonsäure mit Calcium, Baryum, Cadmium, Blei sind amorph und sehr leicht löslich, ein basisches Bleisalz dagegen unlöslich. Das Phenylhydrazid der Säure ist in Wasser sehr leicht löslich und noch nicht krystallinisch erhalten worden. l-Idonsäure und l-Gulonsäure gehen beim Erhitzen mit Pyridin in einander über. Durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser wird das syrupartige Gemenge von l-Idonsäure und ihrem Lacton zu *l-Idose* reducirt. Diese reducirt alkalische Kupferlösung, gährt nicht mit Hefe und giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin ein Osazon, das von l-Gulosazon nicht zu unterscheiden ist. Durch weitere Behandlung mit Natriumamalgam, zuerst in schwach saurer und dann in schwach alkalischer Lösung, wird der Zucker in *l-Idit* übergeführt, welcher mit Salzsäure und Benzaldehyd als *Tribenzalidit*, $C_6H_8O_6(:CH.C_6H_5)_3$, abgeschieden wird. Diese Verbindung krystallisirt aus Aceton in feinen farblosen Nadeln, welche gegen 215° sintern und zwischen 224 und 228° corr. schmelzen[1]). Sie löst sich nicht in Wasser, auch in heifsem Alkohol oder Aether sehr schwer, leichter in warmem Chloroform oder Benzol, sowie in 105 Thln. kochendem Aceton, wovon der sonst sehr ähnliche Tribenzalmannit nur 34,5 Thle. zur Lösung braucht. Aus der Benzalverbindung abgeschieden, bildet der Idit einen farblosen Syrup. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht die l-Idonsäure in *l-Idozuckersäure* über, welche bis jetzt nur als stark linksdrehender Syrup erhalten wurde. Das *Calciumsalz* ist ein schwer lösliches, undeutlich krystallinisches weifses Pulver, oder bildet bei langsamer Ausscheidung sehr feine Blättchen. Das *Kupfersalz*, $CuC_6H_8O_8 + 2H_2O$, bildet schwach blaue, mikrokrystallinische kurze Säulen oder Würfel; es verliert sein Krystallwasser bei 120° und wird dabei dunkelblau. In heifsem Wasser ist es sehr schwer löslich und unterscheidet sich dadurch von dem isozuckersauren Kupfer. — Durch Umlagerung der d-Gulonsäure beim Erhitzen mit Pyridin wird die *d-Idonsäure* gewonnen und wie die l-Idonsäure gereinigt. Ihr *Brucinsalz* schmilzt unter Zersetzung bei 190 bis 195° corr.; das *Bromcadmiumdoppelsalz*, $Cd(C_6H_{11}O_7)_2 + CdBr_2 + H_2O$, dreht nach rechts; $[\alpha]_D^{20} = +3{,}41^0$. *d-Idose*, wie die l-Verbindung bereitet, ist gleichfalls nicht vergährbar; ihr Osazon ist von dem der d-Gulose nicht zu unterscheiden. Die Benzalverbindung des *d-Idits* gleicht der l-Verbindung. Die *d-Idozuckersäure* dreht stark nach rechts

---

[1]) Unter denselben Bedingungen schmilzt *Tribenzalmannit* bei 218 bis 222° corr.; vgl. Meunier, JB. f. 1888, S. 1434.

und bildet ein dem oben beschriebenen ähnliches Kupfersalz, $CuC_6H_5O_3 + 2H_2O$. *O. H.*

Heinrich Wolff. Ueber Verbindungen von Amidoguanidin mit Zuckerarten. II.[1]). — *Galactoseamidoguanidinchlorid*, $C_6H_{12}O_5:N.NH.C(NH).NH_3Cl + \frac{1}{2}H_2O$, wird auf dieselbe Weise wie die Glucoseverbindung[2]) dargestellt. Man erhält schön ausgebildete rhombische Krystalle, welche im leeren Raum bei 125° unter Verflüssigung $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser verlieren und sich in Alkohol etwas schwerer als die Glucoseverbindung lösen. Die wässerige Lösung derselben dreht schwach rechts, die alkoholische links. Das *Galactoseamidoguanidinsulfat*, $2C_7H_{16}N_4O_5, H_2SO_4 + 3H_2O$, krystallisirt rhombisch, löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether und dreht schwach rechts. *Lactoseamidoguanidinsulfat*, $(C_{12}H_{22}O_{10})_2.(CN_4H_4)_2.H_2SO_4 + 7H_2O$, krystallisirt leicht und dreht rechts. *Lactoseamidoguanidinnitrat* wird durch Zusammenschmelzen von Milchzucker mit salpetersaurem Amidoguanidin dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Das Nitrat ist rechtsdrehend. — Die aus der Lösung der Sulfate mit Barythydrat frei gemachten Basen reagiren stark alkalisch, färben sich leicht und trocknen zu amorphen Massen ein. — Das *Glucoseamidoguanidinchlorid* hat das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -15,8°$. *O. H.*

Emil Fischer. Ueber kohlenstoffreichen Zucker aus Galactose[3]). — Verfasser fand, dafs bei der Anlagerung von Cyanwasserstoff an Galactose die Nitrile von *zwei Galaheptonsäuren* entstehen, wovon die eine, leichter zugängliche, die α-Galaheptonsäure, mit der Galactosecarbonsäure von Maquenne[4]) und Kiliani[4]) übereinstimmt und zu weiteren Synthesen benutzt wurde, während die in geringer Menge gebildete β-Galaheptonsäure nur noch zu β-Galaheptose reducirt werden konnte[5]). Die verbesserte Vorschrift zur Gewinnung der Galaheptonsäure ist im Original nachzusehen. Das *α-Galaheptonsäurelacton*, $C_7H_{12}O_7$, scheidet sich aus heifsem Methylalkohol in derben, flächenreichen, farblosen Krystallen, zuweilen auch in langen Nadeln ab. Es fängt bei 142° an zu erweichen und schmilzt bei langsamem Erhitzen bis 147° (corr. 151°) vollständig. Das Lacton löst sich ziemlich schwer in Aethylalkohol, sehr leicht in Wasser und hat in letzterer Lösung das Drehungs-

---

[1]) Ber. 28, 2613—2615. — [2]) JB. f. 1894, S. 1111. — [3]) Ann. Chem. 288, 139—157; vorläufige Mittheilung: JB. f. 1890, S. 1708. Als Mitarbeiter sind Behringer, V. Hänisch und G. Pinkus genannt. — [4]) JB. f. 1888, S. 1889. — [5]) Vgl. Tabelle, JB. f. 1894, S. 1090.

vermögen $[\alpha]_D^{20} = - 52,2^0$. Das *α-Galaheptonsäure-Phenylhydrazid*, $C_7H_{13}O_7 . N_2H_2 . C_6H_5$, löst sich in ungefähr 25 Thln. kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig in feinen, glänzenden, farblosen Nadeln aus, welche meist kugelförmig verwachsen sind. In Alkohol ist es ebenfalls recht schwer löslich. Bei raschem Erhitzen schmilzt es gegen 226° corr. unter Gasentwickelung. Durch Reduction in eiskalter wässeriger Lösung mit Natriumamalgam wurde aus dem Galaheptonsäurelacton die *α-Galaheptose* bereitet. Zur Reinigung des syrupförmigen Zuckers wurde er mit essigsaurem Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur in *α-Galaheptosephenylhydrazon*, $C_7H_{14}O_6 : N_2HC_6H_5$, umgewandelt. Das Hydrazon krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen, vielfach baumförmig verwachsenen, farblosen Nadeln. Es fängt gegen 190° an sich zu verändern und schmilzt bei 200° (corr. 205°) unter starker Gasentwickelung. Von siedendem Wasser verlangt es mehr als 30 Thle. zur Lösung und ungefähr ebenso viel von 50proc. Alkohol. Frisch bereitete salzsaure Lösung dreht rechts; doch geht die Drehung wegen Spaltung des Hydrazons bald zurück. Aus dem Hydrazon wird die Galaheptose am besten nach dem von Herzfeld[1]) angegebenen Verfahren mit Benzaldehyd regenerirt. Aber auch die gereinigte *α-Galaheptose* konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Sie bildet einen farblosen, süfsen, in Wasser aufserordentlich leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslichen Syrup. Die wässerige Lösung dreht schwach links und gährt mit reiner Hefe nicht. Das *α-Galahepto-Phenylosazon*, $C_7H_{12}O_5(N_2H . C_6H_5)_2$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen einer verdünnten wässerigen Lösung des Zuckers oder des Hydrazons mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Das Osazon fällt in feinen gelben Nadeln aus und läfst sich aus etwa 200 Thln. siedendem Alkohol umkrystallisiren; bei raschem Erhitzen schmilzt es gegen 218° (corr. 224°) unter Zersetzung. Die Reduction der Galaheptose in wässeriger, von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure neutralisirter Lösung durch Natriumamalgam geht ziemlich langsam von statten. Der dabei entstehende *α-Galaheptit*, $C_7H_{16}O_7$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in farblosen Nadeln von schwach süfsem Geschmack. Er schmilzt bei 183 bis 184° (corr. 187 bis 188°), löst sich sehr leicht in Wasser und recht schwer in absolutem Alkohol. Die specifische Drehung in kalt mit Borax gesättigter wässeriger Lösung ist $[\alpha]_D^{20} = - 4,35^0$. — Bei der Anlagerung von Blausäure an die

[1]) Dieser JB., S. 1319.

α-Galaheptose entsteht in der Kälte das *Galaoctonsäurenitril*, $C_7H_{15}O_7 . CN$, als farblose krystallinische Masse, welche zwischen 144 und 150° unter Zersetzung schmilzt. Wenn das Cyanhydrin mit der fünffachen Menge Wasser 12 Stunden lang auf 50 bis 60° erwärmt wird, bis eine Probe der Mischung sich beim Erwärmen mit Natronlauge nicht mehr gelb färbt, so verwandelt es sich in das *Galaoctonsäureamid*, welches zum gröfsten Theil als farblose, körnige Masse ungelöst bleibt. Durch Kochen mit Baryumhydroxyd, Ausfällen des Baryums mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats zur Trockne wird das Amid in *Galaoctonsäurelacton*, $C_8H_{14}O_8$, übergeführt. Das Lacton kann sowohl aus Wasser, wie aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden; es schmilzt nicht ganz constant zwischen 220 und 223° (corr. 225 bis 228°) und löst sich in etwa 20 Thln. Wasser von 20°, sehr leicht in heifsem Wasser, sehr schwer in Alkohol. Specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = + 64,0°$. Das *Galaoctonsäure-Phenylhydrazid*, $C_8H_{15}O_8 . N_2H_2 . C_6H_5$, ist eine farblose, krystallinische Masse, welche nicht ganz constant unter Zersetzung gegen 230° (corr. 235°) schmilzt und sich in kaltem Wasser nur wenig löst. Das *Baryumsalz*, $Ba(C_8H_{15}O_9)_2$, bildet sehr feine, farblose, in heifsem Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle. Durch Anlagerung von Blausäure an die α-Galaheptose wurde *nur eine* Galaoctonsäure erhalten, und diese entsteht in so überwiegender Menge, dafs sie ein neues treffliches Beispiel für den asymmetrischen Verlauf der Synthese bei Systemen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen giebt [1]). Durch Reduction des Galaoctonsäurelactons wurde die *Galaoctose*, $C_8H_{16}O_8 + H_2O$, dargestellt. Sie krystallisirt aus 80proc. Alkohol in glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmelzp. 109 bis 111° corr., welche bei mehrstündigem Erwärmen im Vacuum auf 75° ihr Krystallwasser nicht verlieren. Die specifische Drehung ist gröfser als — 40°. Die Galaoctose gährt nicht mit Bierhefe. Das *Galaoctose-Phenylhydrazon*, $C_8H_{16}O_7 : N_2H . C_6H_5$, bildet nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser zu Büscheln vereinigte feine Blättchen, die bei raschem Erhitzen gegen 200 bis 205° (corr. 205 bis 210°) schmelzen. Das *Galaoctosazon*, $C_8H_{14}O_6(N_2HC_6H_5)_2$, bildet feine, gelbe Nadeln, ist in Wasser fast unlöslich und schmilzt unter Zersetzung zwischen 220 und 225° (corr. 226 bis 231°). Wenn die Galaoctose in wässeriger Lösung und unter wiederholter Neutralisation mit Schwefelsäure durch Natriumamalgam reducirt wird, so entsteht *Galaoctit*, $C_8H_{18}O_8$.

[1]) Vgl. JB. f. 1894, S. 1088.

Dieser krystallisirt aus warmem Wasser in farblosen, anscheinend rechtwinkeligen, vierseitigen Tafeln und aus heifsem 90 proc. Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln. Er ist fast geschmacklos, schmilzt nicht ganz constant bei 224 bis 226° (corr. 230 bis 232°) und reducirt die Fehling'sche Lösung nicht. — Wie oben schon erwähnt, bildet sich bei der Anlagerung von Blausäure an Galactose neben der α-Galaheptonsäure eine kleine Menge β-Galaheptonsäure. Sie wird aus den braunen Mutterlaugen gewonnen, woraus sich das Amid der ersteren Säure abgeschieden hat. Man kocht die Flüssigkeit mit Barythydrat, fällt das Baryum mit Schwefelsäure aus und trennt die beiden Säuren in Form ihrer Phenylhydrazide, wovon die α-Verbindung viel schwerer löslich ist als die β-Verbindung. Das *β-Galaheptonsäurephenylhydrazid*, $C_7H_{13}O_7 . N_2H_2 . C_6H_5$, scheidet sich aus heifsem Wasser in sehr kleinen, linealförmigen, farblosen Krystallen ab, welche bei raschem Erhitzen gegen 185° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich in ungefähr 13 Thln. Wasser von Zimmertemperatur, in 4 Thln. siedendem Wasser, sehr wenig in heifsem Alkohol und fast gar nicht in Aether. Drehung $[\alpha]_D^{20} = -6,32°$. Die aus dem Phenylhydrazid regenerirte[1]) *β-Galaheptonsäure* hinterläfst beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung ein syrupförmiges Gemisch von Säure und Lacton. Ihre Salze sind leicht löslich; nur durch drittelessigsaures Blei wird die Säure gefällt. Durch Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 135 bis 140° wird die β-Säure theilweise in α-Galaheptonsäure umgewandelt. Die durch Reduction des β-Lactons erhaltene *β-Galaheptose*, $C_7H_{14}O_7$, krystallisirt in dicken, zugespitzten Säulen. Der Zucker schmeckt süfs und schmilzt unter Zersetzung von 190 bis 194° (corr. 195 bis 199°). Kurz nach der Auflösung in Wasser ist die Drehung $[\alpha]_D^{20} = -22,5°$, nach einem Tage $[\alpha]_D^{20} = -54,4°$. — Die *α-Galaheptanpentoldisäure* wurde früher von Kiliani[2]) unter dem Namen Carboxygalactonsäure beschrieben. Ihr Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D^{20} = +15,08°$. Durch Oxydation der β-Galaheptonsäure mit Salpetersäure wurde die *β-Galaheptanpentoldisäure* als leicht löslicher, saurer Syrup erhalten. Eine aus dem Kalksalz mit Salzsäure bereitete Lösung erwies sich optisch rechtsdrehend. Das *Calciumsalz*, $CaC_7H_{10}O_9 + 2H_2O$, scheidet sich aus heifser wässeriger Lösung als farbloses krystallinisches Pulver aus. — Die Configuration der neuen Verbindungen, soweit die neu entstehenden asymmetrischen Kohlen-

[1]) Siehe JB. f. 1889, S. 1293. — [2]) JB. f. 1890, S. 1489.

stoffatome in Betracht kommen, ist noch unbekannt. Dagegen wird durch die Beobachtung, dafs die *beiden* stereomeren Galaheptanpentoldisäuren optisch activ sind, die früher[1]) angenommene Configuration der Galactose bestätigt. Denn würde die Schleimsäure die Configuration 36 und die Galactose 29 oder 30 haben, so müfste eine der beiden Heptanpentoldisäuren optisch unwirksam sein. *O. H.*

B. Raýmann und O. Šulc. Ueber Lävulose und ihre Huminsubstanzen[2]). — Verschieden starke wässerige Lösungen reiner Lävulose liefsen beim Erhitzen auf 100 bis 120° bald Zersetzung des Zuckers unter Auftreten von Caramelgeruch und Bildung von Huminsubstanzen erkennen. Die Zersetzung konnte quantitativ weder durch Polarisation, noch durch die Reductionswirkung auf Fehling'sche Lösung verfolgt werden, da keine genauen Angaben über die Drehung des reinen Zuckers vorhanden sind, und da bei der Zersetzung Stoffe auftreten, welche stärker als Lävulose reduciren. Die von den Huminsubstanzen abfiltrirte Flüssigkeit gab bei der Destillation mit Wasserdampf ein Destillat, welches *Furfurol*, *Ameisensäure* und *Methylaldehyd* enthielt. Der Destillationsrückstand schied beim Eindampfen unter Bildung von Ameisensäure fortwährend flockige Huminsubstanzen aus, entstanden durch Spaltung einer von den Verfassern als Calciumsalz isolirten Säure, der *Pyrolävulinsäure*, $C_6H_8O_5$. Diese Säure reducirt Silber-, Wismuth- und Quecksilbersalze zu Metall, Fehling'sche Lösung zu Kupferoxydul; die Reduction der Fehling'schen Lösung ist 2,9mal schwächer als die durch Lävulose. Die entstandene *Huminsubstanz* war nach der Formel $C_{25}H_{22}O_{10}$ zusammengesetzt, enthielt keine Zuckermoleküle und war wahrscheinlich aus der Pyrolävulinsäure nach der Gleichung $5C_6H_8O_5 = C_{25}H_{22}O_{10} + 4CH_2O_2 + 5H_2O + CO_2$ entstanden. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet die Pyrolävulinsäure Kohlendioxyd ab und bildet wahrscheinlich Lävulinsäure. Die Zersetzung der Lävulose durch überhitzten Wasserdampf ist anscheinend der Zersetzung derselben durch verdünnte Mineralsäuren analog. *O. H.*

E. Salkowski. Bemerkungen über den bei der Autodigestion der Hefe entstehenden Zucker[3]). — Nach einer vor längerer Zeit gemachten Angabe des Verfassers[4]) entsteht bei der Autodigestion der Hefe mit Chloroformwasser ein *linksdrehender*, gährungsfähiger

---

[1]) JB. f. 1894, S. 1093. — [2]) Böhm. Zeitschr. f. Zuckerind. 19, 765—771; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 593. — [3]) Zeitschr. Biol. 32, 468—472; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 870—871. — [4]) JB. f. 1889, S. 2256.

Zucker. Cremer[1]) theilt nunmehr ohne experimentelle Belege mit, dafs dabei Traubenzucker (und Isomaltose?) gebildet werde, und vermuthet, dafs die von Salkowski beobachtete Linksdrehung durch Pepton verursacht worden sei. Durch erneute Untersuchung der mit Alkohol behandelten linksdrehenden zuckerhaltigen Lösungen zeigt Verfasser, dafs sie Pepton oder Albumose nicht enthalten, sondern nur etwas Leucin, dessen Anwesenheit die Linksdrehung nicht erklärt. Zur definitiven Entscheidung über die Natur des fraglichen Zuckers würde seine Abscheidung in reinem Zustande nöthig sein. *O. H.*

Polysaccharide.

H. Ost. Das Drehungsvermögen der Maltose[2]). — Mit sorgfältig gereinigten Präparaten und unter Reduction der Wägungen auf den leeren Raum hat Verfasser das Drehungsvermögen der Maltose neu bestimmt. Das specifische Gewicht des Maltosehydrates wurde durch Wägung in Terpentinöl zu 1,500 gefunden. Die Drehung der Lösungen nimmt Anfangs zu und ist nach 24 Stunden constant. Das specifische Drehungsvermögen ist für alle Concentrationen von 2 bis 21 dasselbe[3]), nämlich $[\alpha]_D^{20} = + 137,04^{\circ}$. In einer besonderen Tabelle wird der Gehalt von Maltoselösungen von verschiedenem specifischen Gewicht angegeben. *O. H.*

G. Harris Morris. Die Hydrolyse der Maltose durch Hefe[4]). — Verfasser wiederholte die Versuche E. Fischer's[5]) über die spaltende Wirkung von lufttrockener Hefe und deren Auszug, sowie von zerriebenen feuchten Hefezellen auf Maltose und bekam dieselben Resultate wie Fischer. Dagegen war es unmöglich, bei der Einwirkung von feuchter und (auf poröser Thonplatte) gut entwässerter Hefe auf Maltose bei 35° und in Gegenwart von Chloroform irgend eine Spur von Dextrose zu erhalten. Auch in theilweise vergohrener Maltoselösung konnte stets nur Maltose und niemals Dextrose aufgefunden werden. Feuchte Hefe, die zur Tödtung der Zellen mit Chloroform behandelt und dann getrocknet wurde, spaltete nunmehr ebenso wie gewöhnliche lufttrockene Hefe die Maltose in Dextrose. Die nach O'Sullivan und Thompson durch Zersetzung der Hefe erhaltene Flüssigkeit, welche Rohrzucker invertirt, ist ohne Wirkung auf Maltose. Die

---

[1]) JB. f. 1894, S. 1143. — [2]) Chemikerzeit. **19**, 1727—1728. — [3]) Vgl. Meifsl, JB. f. 1882, S. 1124; Parcus u. Tollens, Ann. Chem. **257**, 171; JB. f. 1890, S. 403. — [4]) Chem. News **71**, 196—197. — [5]) JB. f. 1894, S. 2330 ff.

hornige Masse, welche zurückbleibt, wenn man Hefe auf einer porösen Thonplatte trocknet, ist in diesem Zustand ebenso wirksam, als wenn sie vorher fein gepulvert wird; ihre spaltende Wirkung auf Maltose kann also nicht von dem Zerreifsen der Hefezellen beim Pulvern abhängen. Trockene Hefe hat auch die Fähigkeit, Stärkekleister zu verflüssigen und aus einem Stärkekleister, dem alle löslichen Theile durch 80proc. Alkohol entzogen wurden, Dextrose zu erzeugen. *O. H.*

Arthur R. Ling und Julian L. Baker. Octacetylmaltose[1]. — Dieselbe wurde durch Erwärmen einer Mischung von Maltose mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bereitet. Sie krystallisirt aus 90proc. Alkohol in geradrhombischen Prismen oder Nadeln, gemessen von W. J. Pope. Die Verbindung schmilzt unzersetzt bei 158 bis 159°; sie ist geschmacklos, unlöslich in kaltem und nur sehr wenig löslich in heifsem Wasser, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und kaltem, leicht in heifsem Alkohol, löslich in Aether, Benzol und Essigsäure, aufserordentlich leicht in Chloroform. Die specifische Drehung in Chloroformlösung beträgt $[\alpha]_D = + 62,2^{\circ}$. Die theilweise abweichenden Angaben Herzfeld's[2] bezüglich Krystallform, Schmelzpunkt, Löslichkeit und Drehung sind ungenau. *O. H.*

Alexander Herzfeld. Ueber die specifische Drehung der Acetylmaltose und Maltose[3]. — Verfasser erkennt die Richtigkeit der von Ling und Baker[4] an der Octacetylmaltose gemachten Beobachtungen an. Der höhere, von ihm gefundene Werth des Rotationsvermögens erklärt sich einmal aus dem Einflufs des Lösungsmittels (Benzol) und dann aus der Benutzung eines ungenauen Factors zur Umrechnung der Ventzke-Grade in Kreisgrade. — Aufserdem wird mitgetheilt, dafs die Phenylhydrazone der Zucker mit Benzaldehyd gespalten werden können. Solche Zuckerarten, welche beständige Phenylhydrazone bilden, wie *Mannose*, lassen sich auf diese Weise isoliren. *O. H.*

Arthur R. Ling und Julian L. Baker. Ueber Octacetylmaltose[5]. — Die Verfasser weisen auf die Möglichkeit hin, dafs Herzfeld[6] vielleicht doch früher ein isomeres Präparat in Händen gehabt habe. Unter Berufung auf Landolt[7] sprechen sie sich gegen die Anwendung von Polarisationsinstrumenten mit

---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 212—215. — [2]) JB. f. 1880, S. 1011; f. 1883, S. 1363. — [3]) Ber. 28, 440—443. — [4]) Vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Ber. 28, 1019—1021. — [6]) Vgl. vorstehende Referate. — [7]) Ber. 21, 194; JB. f. 1888, S. 446.

Quarzkeilcompensation für wissenschaftliche Bestimmungen aus und zeigen an einer Beobachtungsreihe, dafs für die Octacetylmaltose der Umrechnungsfactor von Ventzke-Graden in Kreisgrade je nach dem Lösungsmittel verschiedenen Werth hat. *O. H.*

Emil Fischer. Ueber die Isomaltose [1]). — Veranlafst durch die Mittheilung von Ost [2]) unterzog Verfasser die synthetische *Isomaltose* [3]) einer erneuten Untersuchung. In reinem Zustande konnte sie auch jetzt nicht isolirt werden. Doch unterscheidet sie sich von der Maltose ganz scharf dadurch, dafs sie weder von frischer Bierhefe vergohren, noch von den Enzymen der Hefe gespalten wird. Das *Isomaltosazon* kann von dem Glucosazon nur durch Krystallisation aus heifsem Wasser getrennt werden; zuletzt wird es in feuchtem Zustand aus kochendem Essigäther umkrystallisirt. Isomaltosazon löst sich in 4 Thln. heifsem Wasser. Am reinsten erhält man es, wenn man aus der rohen Isomaltose die Glucose durch Gährung entfernt und den Rest der Dialyse unterwirft. Das aus dialysirter Isomaltose bereitete *Osazon* bildet gelbe, kugelige Krystallaggregate; es schmilzt bei 158° und hat in alkoholischer Lösung bei weifsem Licht das Drehungsvermögen $[\alpha] = +7^{0}$. Ganz rein scheint es indessen nicht zu sein, da die Analysen übereinstimmend 0,5 Proc. Stickstoff zu wenig ergaben. *O. H.*

E. Külz und J. Vogel. Welche Zuckerarten entstehen bei dem durch thierische Fermente bewirkten Abbau der Stärke und des Glycogens [4])? — Die bei der Inversion entstandenen Zuckerarten wurden in Form ihrer Osazone charakterisirt. Bei der Einwirkung von menschlichem Parotidenspeichel auf Stärkekleister entstand *Isomaltose.* Gemischter menschlicher Speichel erzeugt aus Reisstärkekleister eine Mischung von etwa 2 Thln. Maltose mit 1 Thl. Isomaltose. Wenig Ferment und kurze Einwirkungsdauer scheinen die Bildung von Isomaltose zu begünstigen, während mit viel Ferment und bei langer Einwirkung gröfsere Mengen von Maltose und daneben auch Dextrose entstehen. Einwirkung von Bauchspeichel des Hundes auf Stärkekleister ergab Isomaltose; dieselbe entstand auch mit dem Glycerinextract von Rindspankreas. — Glycogen aus Hundeleber lieferte mit menschlichem Parotidenspeichel ein Gemisch von Dextrose, 1 Thl. Isomaltose und 2 Thln. Maltose. Die nämlichen drei Zuckerarten, jedoch

---

[1]) Ber. 28, 3024—3028. — [2]) Dieser JB., S. 1332. — [3]) JB. f. 1890, S. 2141. — [4]) Zeitschr. Biologie 31, 108—124; Ref.: Bioderm. Centr. 24, 28—29; Chem. Centr. 65, I, 1004.

mit nur wenig Maltose, bilden sich auch bei der Wirkung geringer Mengen Parotidenspeichel auf Glycogen aus Pferdefleisch, während mit gröfseren Mengen von Parotidenspeichel des Menschen nur Dextrose und Maltose, aber keine Isomaltose erhalten wurden. Rindspankreas verwandelt das Glycogen der Hundeleber in viel Isomaltose, wenig Maltose und wenig Dextrose. Wirkt dasselbe Ferment auf Glycogen aus Pferdefleisch, so entsteht äufserst wenig Dextrose neben Maltose und Isomaltose. Die Verfasser erhielten sowohl aus dem Muskelglycogen des Pferdes, als aus demjenigen des Menschen mit Diastase reine Isomaltose, so dafs sich hierauf, Cremer's Ansicht entgegen, kein constitutioneller Unterschied zwischen Glycogen und Stärke begründen läfst. *O. H.*

C. J. Lintner. Ueber Isomaltose [1]). — Unter den diastatischen Spaltungsproducten der Stärke kommen zwei Isomere der Maltose vor, welche alle vom Verfasser angegebenen Eigenschaften der Isomaltose besitzen und sich nur dadurch unterscheiden, dafs die eine, *α-Isomaltose*, sowohl durch die Hefe Saaz, als auch durch die Hefe Frohberg, die andere, *β-Isomaltose*, aber nur durch Frohberg, nicht durch Saaz vergohren wird. Die Darstellung der β-Isomaltose nach Bau [2]) beruht in der Hauptsache auf der Vergährung eines Verzuckerungsgemisches durch Saazer Hefe, wobei die β-Verbindung unangegriffen bleibt. Das *Osazon* der β-Isomaltose schmilzt bei 151 bis 153° und stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem Isomaltosazon des Verfassers [3]) überein. *O. H.*

C. J. Lintner. Isomaltose und Dextrin [4]). — Die Abhandlung von Ling und Baker [5]) wird einer kritischen Besprechung unterzogen. Wenn diese Autoren dem von ihnen als „einfachstes Dextrin“ bezeichneten Stoff die Formel $C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$ geben, so soll das Wasser vermuthlich als Krystallwasser aufgefafst werden. Einer solchen Verbindung fehlt aber die Aldehydgruppe; sie dürfte kein Osazon bilden und Fehling'sche Lösung nicht reduciren. Ein derartiger Stoff kommt aber unter den Umwandlungsproducten der Stärke nicht vor. Die von Ling und Baker erhaltene Triose kann kaum durch die Einwirkung von Diastase auf Stärke entstanden sein; doch ist sie vielleicht durch die Wirkung von Glycase auf Dextrin in sehr geringer Menge gebildet worden. Jedenfalls ist durch die Versuche von Ling und

[1]) Zeitschr. ges. Brauw. 18, 173—174; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 85. — [2]) JB. f. 1893, S. 2227. — [3]) JB. f. 1893, S. 892; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1116. — [4]) Zeitschr. ges. Brauw. 18, 70—71; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 742. — [5]) Chem. News 71, 71—72; vgl. auch nachstehendes Referat.

Baker das Vorkommen von Isomaltose unter den diastatischen Umwandlungsproducten der Stärke bestätigt worden. *O. H.*

Arthur R. Ling und Julian L. Baker. Wirkung der Diastase auf Stärke: Natur von Lintner's Isomaltose [1]). — Die Verfasser haben früher aus den Producten der Umwandlung von Stärke mit Diastase aus Grünmalz einen Stoff isolirt, dessen Drehung und Reduction annäherungsweise denjenigen von Lintner's *Isomaltose* gleich kommen. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$, giebt aber mit Phenylhydrazin hauptsächlich Maltosazon neben einer kleinen Menge eines bei 145 bis 152° schmelzenden Osazons. Letzteres ist indessen nur unreines Maltosazon. Durch ihre neueren Untersuchungen werden die Verfasser in der Ansicht bestärkt, dafs Lintner's Isomaltose eine Mischung von Maltose und dem einfachen Dextrin $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist. Glucose wird durch Diastase aus *Grünmalz* weder aus Stärke, noch aus Maltose gebildet. Mit Diastase aus *Darrmalz* erhielten die Verfasser früher Umwandlungsproducte der Stärke, welche mit Phenylhydrazin neben Glucosazon ein *Triosazon* $C_{18}H_{30}O_{14}(N_2HC_6H_5)_2$ gaben. Allein die vermuthete Hexatriose $C_{18}H_{32}O_{16}$ war nicht zu isoliren, und die Verfasser glauben jetzt, dafs das Triosazon durch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf ein Gemisch von Glucose und dem einfachen Dextrin $C_{12}H_{22}O_{11}$ entstehe. Wenn die angebliche Isomaltose in Gegenwart von Glucose mit Phenylhydrazinacetat behandelt wird, so besteht der in heifsem Wasser lösliche Antheil des Reactionsproductes aus einem Gemenge des Triosazons mit Maltosazon. *O. H.*

Horace T. Brown nnd G. Harris Morris. Ueber die „Isomaltose" von C. J. Lintner [2]). — Der erste Theil dieser ausführlichen Abhandlung behandelt die Geschichte der Isomaltose [3]). In dem zweiten experimentellen Theile werden die langwierigen und sorgfältigen Versuche der Verfasser beschrieben, aus den Producten der diastatischen Umwandlung der Stärke die *„Isomaltose"* abzuscheiden. Da sich die lange Reihe von Alkoholfällungen, Dialysen, Bestimmungen von Drehungs- und Reductionsvermögen, sowie von Schmelzpunkten der Osazone im Auszuge nicht wiedergeben läfst, so können hier nur die Schlufsfolgerungen der Verfasser aufgenommen werden. 1. Wenn die Producte einer

[1]) Chem. News 72. 45—46; ausführlich Chem. Soc. J. 67, 702—708 u. 739—746. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 709—738. — [3]) Vgl. JB. f. 1890, S. 2141. 2143, 2151; f. 1891, S. 2175, 2767; f. 1892, S. 2368, 2464, 2465, 2829, 2841. 2842, 2846; f. 1893, S. 869, 891, 2227; f. 1894, S. 1116, 1117, 1118.

Stärkeumwandlung durch Diastase irgend einem bekannten Fractionirungsverfahren unterworfen werden, so entsprechen die Eigenschaften jeglicher Fraction genau dem „Gesetz des bestimmten Verhältnisses“ zwischen Drehungsvermögen und Kupferreduction. Dieses Gesetz sagt aus, dafs sich die Fractionen immer auffassen lassen als Gemenge von Maltose von der Drehung $[\alpha]_{j\,3,86} = 150^{0}$ und der Kupferreduction $k_{3,86} = 61$ mit nichtreducirendem Dextrin von der Drehung $[\alpha]_{j\,3,86} = 216^{0}$. Daher kann man leicht aus der Reduction das Drehungsvermögen und aus letzterem die Kupferreduction berechnen. 2. Lintner's „Isomaltose“ ist kein chemisch einheitlicher Stoff, sondern eine Mischung von *Maltose* und *Dextrinverbindungen* von der Maltodextrin- oder Amyloinklasse. 3. Das krystallisirbare Osazon, welches Lintner als „Isomaltosazon“ beschrieben hat, ist nichts als *Maltosazon*, in seinem krystallinischen Habitus und seinem Schmelzpunkt verändert durch die Gegenwart von kleinen, aber wechselnden Mengen einer anderen Substanz. 4. Der Stoff oder die Stoffe, welche das Maltosazon dergestalt verändern, sind die Producte der Reaction von Phenylhydrazin auf die unter 2 erwähnten Dextrine. 5. Das wurde bewiesen: a) *analytisch* durch sorgfältige Fractionirung der Stärkeproducte mit Alkohol und auch durch Gährung, und b) *synthetisch* durch Umkrystallisation von reinem Maltosazon in Gegenwart der nichtkrystallisirbaren Producte der Wirkung von Phenylhydrazin auf Maltodextrin. 6. Der einzige Stoff unter den Umwandlungsproducten der Stärke durch Diastase, welcher ein krystallisirbares Osazon giebt, ist Maltose. *O. H.*

C. J. Lintner. Entgegnung auf die Mittheilung von Brown und Morris über die Nichtexistenz der Isomaltose [1]). — Verfasser nimmt an, dafs Brown und Morris nicht die reine Isomaltose in Händen gehabt haben. Dafs ein Gemisch von Stärkeumwandlungsproducten ein Drehungsvermögen von 140° haben und ein Osazon vom Schmelzpunkt des Isomaltosazons geben könne, sei nicht bestritten worden. Die Amyloine von Brown und Morris seien wahrscheinlich Gemenge von Dextrinen und Isomaltos. *O. H.*

Christoph Ulrich. Ueber die Isomaltose [2]). — Auf Veranlassung Ost's [3]) hat Verfasser die Versuche von Lintner und Düll [4]) über diastatische Stärkehydrolyse bei 70° genau wieder-

---

[1]) Zeitschr. ges. Brauw. 18, 233—235; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 439. — [2]) Chemikerzeit. 19, 1523—1524. — [3]) Vgl. diesen JB., S. 1332. — [4]) JB. f. 1893, S. 891.

holt, jedoch *keine Isomaltose*, sondern nur krystallisirbare *Maltose* auffinden können. Letztere wurde durch Krystallform, Drehungsvermögen, Reductionsvermögen und durch Ueberführung in krystallisirte Octacetylmaltose identificirt. Der Schmelzpunkt des Maltosazons ist je nach der Darstellungsweise sehr verschieden.
O. H.

Ed. Jalowetz. Isomaltose[1]). — Verfasser schliefst sich der Ansicht von Brown und Morris[2]), sowie Ost[2]), dafs Lintner's Isomaltose nicht existire, auf Grund seiner Erfahrungen an. Aus den Vergährungsrückständen von Bierwürze erhielt er Osazone, deren Schmelzpunkt und mikroskopisches Aussehen je nach der Darstellungsweise sich änderten. Als nun Gemenge von reiner Maltose und Dextrin mit essigsaurem Phenylhydrazin behandelt wurden, konnte kein reines Maltosazon abgeschieden werden. Der Schmelzpunkt der Osazone lag je nach der Darstellungsweise und dem Mengenverhältnifs zwischen 140 und 180°. Schmelzpunkt und Krystallform änderten sich beim Umkrystallisiren. Dasselbe ist nach einer Mittheilung Prior's an den Verfasser auch bei dem Schmelzpunkt des sogenannten Isomaltosazons der Fall.
O. H.

Georg Zirn. Ueber Milchzuckerfabrikation[3]). — Die Abhandlung ist vorwiegend technischen Inhaltes. Die Fabrikation zerfällt in 1. die *Rohzuckergewinnung*, d. h. Ausscheidung des Milchzuckers aus der Molke in Krystallform, und 2. die *Raffinirung*. Milchsäurehaltige Molke liefert einen schwer krystallisirenden Zucker; die invertirende Wirkung der Säure auf den Milchzucker wird am besten durch Sättigung mit so viel Sodalösung verhindert, dafs die Molke eben noch sauer reagirt. Die Verwendung von Kalk hierzu oder das Aufkochen transportirter Molke mit Kalkmilch hält Verfasser nicht für vortheilhaft. Als passender erachtet er in letzterem Falle die Conservirung mit Formalin (100 g auf 1000 Liter). Die Rohzuckerausbeute beträgt etwa 4,35 Proc., die an raffinirtem Zucker 2,5 Proc. der Molke.
O. H.

Charles A. Serre. Die Fabrikation des Milchzuckers[4]). — Verfasser schildert das in den Vereinigten Staaten von Nordamerika übliche Verfahren, das von dem von Zirn[5]) beschriebenen in mancher Beziehung abweicht. Insbesondere wird sowohl bei der Darstellung des Rohzuckers, als bei der Raffination Kalk

---

[1]) Chemikerzeit. 19, 2003. — [2]) Vgl. vorstehende Referate. — [3]) Milchzeitung 24, 481—483, 497—499; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 1138—1139. — [4]) Pharm. J. 54, 624—625. — [5]) Vgl. vorstehendes Referat.

verwendet. Aus 5 proc. Käsereimolke soll man 3,75 Proc. raffinirten Milckzucker erhalten können; die Mehrzahl der Fabrikanten gewinnt aber nur 2,5 Proc. wegen unvollkommener Methoden. *O. H.*

E. Schulze und S. Frankfurt. Ueber die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen, über seine physiologische Rolle und über lösliche Kohlenhydrate, die ihn begleiten[1]. — Ueber die hauptsächlichsten experimentellen Resultate dieser Untersuchung ist nach früheren Mittheilungen schon referirt worden[2]. Die ausführliche Abhandlung enthält die genaue Beschreibung des angewandten Trennungsverfahrens mit Strontiumhydroxyd, sowie eine möglichst vollständige kritische Zusammenstellung über das Vorkommen des Rohrzuckers in verschiedenen Pflanzen und Pflanzentheilen nach eigenen und fremden Versuchen. Nachzutragen ist, dafs entkeimtes Weizenmehl keinen Rohrzucker enthält, dieser sich vielmehr nur in den Keimen findet. *Rohrzucker* wurde weiter nachgewiesen in den Keimen der Erdnufs (Arachis hypogaea), in den ätiolirten Keimpflanzen der gelben Lupine, der Sonnenblume, der Wicke (Vicia sativa), der Kartoffel; ferner in den grünen Stengeln und Blättern des Roggens, der Wicke, der Kartoffel, in den Blättern der Erle und der Haselnufs. Mit negativem Resultat wurden auf Rohrzucker untersucht Blattknospen und Blätter des Ahorns, der Esche [Fraxinus ornus (?)], der Rothbuche, der Eiche (Quercus robur), sowie junge Nadeln der Fichte (Picea excelsa) und der Weifstanne (Abies pectinata). Rohrzucker ist in unreifen Kartoffelknollen und in den Wurzeln der gelben Rübe enthalten, während er in den Zwiebeln von Allium cepa fehlt. In den Blüthenknospen der Birne, in dem Blüthenstaub der Haselnufs und der Kiefer wurde Rohrzucker nachgewiesen. Bekanntlich ist er auch in vielen Früchten enthalten. — Der Rohrzucker ist in vielen Fällen, wie z. B. in den Wurzeln der Runkelrübe und in den Pflanzensamen, ein *Reservestoff.* Er ist für die Pflanze leichter verwendbar und daher werthvoller als Stärkemehl und andere Polysaccharide. Während der Keimung nimmt der Gehalt der Pflänzchen an Rohrzucker trotz des Verbrauches nicht ab, sondern zu, da er sich aus den anderen stickstofffreien Reservestoffen neu bildet. Sehr wahrscheinlich entsteht der Rohrzucker in vielen Fällen aus Stärkemehl und kann sich wieder in dieses zurückverwandeln; er spielt also bei dem Transport der Kohlenhydrate in der Pflanze

---

[1] Zeitschr. physiol. Chem. 20, 511—555; 21, 108. — [2] JB. f. 1894, S. 1121, 1126, 1127.

eine wichtige Rolle und stellt eine *Wanderungsform des Stärkemehls* dar. *O. H.*

P. Petit. Veränderungen der Zuckerarten während des Keimens der Gerste [1]). — Verfasser untersuchte den Gehalt der Gerste an reducirendem Zucker, als Glucose berechnet, und an Saccharose von Tag zu Tag während fünftägigen Einweichens und neuntägigen Keimens. Der Glucosegehalt nimmt während des Einweichens nur unerheblich zu, während der Gehalt an Saccharose bedeutend wächst und am fünften Tag fast das Doppelte der ursprünglichen Menge beträgt. Demnach wird schon während des Einweichens Stärke umgewandelt. Beim Keimen nimmt die Glucose vom ersten bis zum achten Tage zu, am meisten am dritten Tage; am neunten Tage wurde eine geringe und beim Darren eine stärkere Abnahme derselben beobachtet. Zwischen der Menge des reducirendes Zuckers und der Lebhaftigkeit der Athmung scheint eine Beziehung zu bestehen. Bei der pneumatischen Mälzerei im Saladin-Apparat bleibt der Glucosegehalt hinter demjenigen des Tennenmalzes zurück. Dagegen enthält das pneumatische Malz constant mehr Saccharose als das Tennenmalz. Bei letzterem nimmt die Saccharose in den ersten fünf Tagen nur langsam, dann rascher zu; beim pneumatischen Malz zeigt sich eine Verlangsamung der Saccharosebildung vom vierten bis zum sechsten Tage. Beim Darren wächst der Saccharosegehalt noch sehr erheblich. Das diastatische Vermögen erscheint und ist am stärksten am vierten Tag der Keimung; dann nimmt es rasch ab. *O. H.*

W. E. Stone und D. Lotz. Der Zucker der Agave americana [2]). — Die Verfasser weisen durch Versuche nach, dafs die sogenannte „*Agavose*“ von Michaud und Tristan [3]) ein Gemenge von *Rohrzucker* mit *Invertzucker* ist. Aufser Rohrzucker konnte aus dem Agavensaft kein krystallisirbarer Zucker abgeschieden werden. *O. H.*

H. C. Prinsen Geerligs. Einflufs der Glucose auf die Zuckerverluste [4]). — In Rohrzuckermelassen ist stets weniger Zucker vorhanden, als der Löslichkeit der Saccharose in Wasser entspricht; trotzdem sind dieselben mit Zucker gesättigt. In Rübenzuckermelassen ist umgekehrt mehr Zucker enthalten, als reines Wasser zu lösen vermöchte, was seinen Grund bekanntlich in der gleichzeitigen Anwesenheit „melassenbildender“ Stoffe hat. Die Rohrzucker-

[1]) Compt. rend. 120, 687—689. — [2]) Amer. Chem. J. 17, 368—371. — [3]) JB. f. 1892, S. 2462. — [4]) Archief v. Sucherindustrie 1895; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 191—192.

melasse unterscheidet sich nun von der Rübenzuckermelasse wesentlich durch ihren Glucosegehalt. Glucose *allein* übt, wie Verfasser durch besondere Versuche feststellte, keine Wirkung auf die Löslichkeit von Rohrzucker aus, wohl aber bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salzen. Die Löslichkeit der Saccharose wird in diesem Falle um so mehr herabgedrückt, je gröſser das Verhältniſs Glucose : Salz ist, vorausgesetzt natürlich, daſs eine nicht allzu geringe Menge von beiden vorhanden ist. Sind verhältniſsmäſsig viel Salze anwesend, so wird die Löslichkeit des Zuckers sogar vermehrt. Eine groſse Reihe von Melassenanalysen zeigte, daſs die „melassenhemmende“ Wirkung besonders den organischen Salzen zukommt, welche beim Veraschen kohlensaures Alkali liefern. Der geringste Zuckergehalt der Melassen fällt zusammen mit dem gröſsten Quotienten Glucose durch Alkalinität. Verfasser erklärt dies folgendermaſsen: Saccharose wie Glucose vermögen in Lösung mit Salzen besonders von schwachen Säuren unter Bildung von leicht löslichen Saccharosaten oder Glucosaten und Freiwerden von Säure zu reagiren. Deshalb ist in der Rübenzuckermelasse, welche höchstens geringe Mengen von Glucose enthält, mehr Saccharose in Lösung, als ihrer Löslichkeit in reinem Wasser entspricht. In der Rohrzuckermelasse verbindet sich an erster Stelle die Glucose, als die mit stärker sauren Eigenschaften begabte, mit den vorhandenen Basen. Ist die Menge der letzteren im Verhältniſs zur Glucose klein, so werden sie ziemlich vollständig von der Glucose in Anspruch genommen. Die entstandenen Glucosate erfordern zu ihrer Lösung eine gewisse Menge Wasser, das nun keinen Zucker mehr zu lösen vermag. Bei steigenden Mengen organischer Salze wird auch der Rohrzucker mehr und mehr sich mit den von der Glucose nicht mehr beanspruchten Basen verbinden unter Bildung leicht löslicher Saccharosate, und es wird schlieſslich dasselbe stattfinden, wie in der Rübenzuckermelasse, nämlich daſs sich mehr Rohrzucker löst, als in reinem Wasser. Zur Probe auf seine Theorie bestimmte Verfasser die fällende Wirkung willkürlich hergestellter Gemenge von Glucose und verschiedenen Salzen auf gesättigte Rohrzuckerlösungen. Es bestätigte sich, daſs die stärkste Wirkung den leichter zersetzbaren organischsauren Salzen, wie essigsaurem Natrium, Kalium oder Calcium, apoglucinsaurem Natrium und Calcium, eine viel schwächere dagegen Mineralsalzen, wie Natriumchlorid oder -sulfat, zukommt. Die Resultate mit letzteren wurden jedoch ungenau, da gleichzeitig Invertirung des Rohrzuckers eintrat. Letztere bisher nicht beobachtete Erscheinung hat Ver-

fasser eingehender untersucht. Er fand, dafs die *neutral reagirenden* Alkali- und Erdalkalisalze starker Mineralsäuren *bei Gegenwart von Glucose*, und zwar mit Zunahme derselben in steigendem Mafse, Zucker zu invertiren vermögen, dafs diese Fähigkeit aber durch gleichzeitige Anwesenheit von Salzen organischer Säuren aufgehoben wird. Die Glucose vermag eben in viel höherem Grade als die Saccharose anorganische Salze unter Bildung von Glucosaten zu zerlegen. Die frei werdende Mineralsäure wirkt invertirend, erzeugt also neue Mengen von Glucose und der Vorgang wiederholt sich. Als praktische Folgerung für die Rohrzuckerindustrie ergiebt sich aus dem Vorstehenden, dafs man bei der Verarbeitung des Saftes möglichst für die Fernhaltung oder Entfernung sowohl anorganischer wie organischer Salze zu sorgen hat. Erstere begünstigen die Invertirung, letztere, wenn sie im Verhältnifs zur Glucose überhand nehmen, die Melassenbildung. Bei der Scheidung darf nicht zu viel Kalk verbraucht und durch die Saturirung mufs er wieder gut entfernt werden. *O. H.*

E. Besemfelder in Grofs-Mochbern b. Breslau. Inversion von Saccharose und Raffinose. D. R.-P. Nr. 83026 [1]. — Zur Inversion werden die sauer reagirenden Sulfate des Aluminium- oder Eisenoxyds benutzt, und nach der Inversion wird Baryum- oder Strontiumaluminat zugesetzt, worauf sich unlösliche Erdalkalisulfate und Hydrate der Metallsesquioxyde ausscheiden. Man invertirt z. B. eine Lösung von Saccharose von etwa 70 Proc. Brix und 98 bis 99° Reinheitsquotient durch 1,5 Proc. Aluminiumsulfat unter dreistündigem Erhitzen auf etwa 85° C., setzt dann eine concentrirte Lösung von Baryum- oder Strontiumaluminat bis zur Neutralisation zu, erhitzt in einem schwachen Kohlensäurestrom auf 100°, filtrirt und dampft die Invertzuckerlösung im Vacuum ein. *Smdt.*

Georg Kafsner. Ein neues Verfahren zur Gewinnung und Trennung von Rohrzucker und anderen Zuckerarten aus unreinen, fremde Stoffe enthaltenden Zuckerlösungen, wie z. B. aus Melasse, Pflanzensäften u. dergl. [2]. — Der Zucker wird mit Bleioxyd als fast unlösliches, in Sphärokrystallen sich ausscheidendes *Dibleisaccharosat*, $C_{12}H_{18}O_{11}Pb_2 + 5H_2O$, ausgefällt [3]. Dieses löst sich erst in 10600 Thln. kalten, dagegen schon in 2000 Thln. kochenden Wassers. Alkalisalze erhöhen die Löslichkeit besonders in

---

[1] Patentbl. 16, 842. — [2] Dingl. pol. J. 298, 65—72. — [3] Die älteren Angaben s. bei E. v. Lippmann, Zuckerarten, 2. Aufl., S. 776.

der Wärme. Aus Melasselösungen fällt das Bleioxyd zwar auch Nichtzuckerstoffe als Bleiverbindungen aus; doch werden diese bei der Zerlegung des Bleioxydzuckers mit Kohlensäure nicht zersetzt. Dabei scheidet sich aus dem Saccharosat das Bleioxyd als basisches Carbonat ab, und der Zucker geht in Lösung. Letztere enthält entweder gar kein Blei, oder nur kleine Mengen davon, welche vor dem Eindampfen mit Schwefelwasserstoff entfernt werden. Wenn Invertzucker vorhanden ist, so fallen die Glucosebleiverbindungen als unkrystallinischer, feinkörniger Niederschlag zuerst aus und können durch fractionirte Fällung von der Saccharose getrennt werden. Aus dem getrockneten Saturationsschlamm wird durch Glühen das Bleioxyd regenerirt; wegen seines Gehaltes an organischen Substanzen glimmt er nach dem Anzünden von selbst weiter. Die dabei entweichende Kohlensäure kann man wieder verwenden. Die nach dem Ausfällen des Bleisaccharosates aus der Melasse zurückbleibende Salzlösung wird wie üblich auf Pottasche verarbeitet. Das beschriebene Verfahren ist ein vollständiger Kreisprocefs [1]). *O. H.*

G. E. Cassel und David Kempe. Verfahren, Melasse, Syrup und andere Zuckerlösungen elektrolytisch zu reinigen. D. R.-P. Nr. 78972 [2]). — Das Verfahren bezieht sich auf die bekannte Reinigung von Melasse, Syrup oder Zuckerlösungen in der Mittelzelle eines elektrolytischen Bades, dessen beide äufsere Zellen die Elektroden von Wasser umgeben enthalten. Um hierbei das sogenannte Hydrolisiren der Säuren zu verhindern oder bereits hydrolisirte Säure zu neutralisiren, wird in die Anodenzelle ein Alkalisalz, z. B. Chlornatrium, eingeführt, wodurch der Zuckerlösung elektrolytisch Alkali zugeführt wird. Auch wird das Leitungsvermögen in der Anodenzelle hierbei wesentlich gesteigert. *Op.*

Oskar Schmidt in Berlin. Verfahren zur Reinigung von zuckerhaltigen Pflanzensäften mit Braunkohle und Kalk. D. R.-P. Nr. 80408 [3]). — Durch Vermahlen von Braunkohle mit Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia in einer Nafsmühle wird neutral reagirendes Erdalkali-Humat dargestellt. Den erhaltenen Brei benutzt man statt Aetzkalk zur Scheidung der Rübensäfte, indem man ihn in die kochenden Säfte einträgt. Man erreicht so mit 0,2 bis 0,3 Proc. Kalk in Form von Humat eine vollkommene, zur tadellosen Filtration genügende Scheidung und vermeidet dabei die Zersetzung der Eiweifsstoffe des Saftes. *Smdt.*

---

[1]) Weiteres darüber s. JB. f. 1896, S. 1014—1016; f. 1897, S. 1487—1489. — [2]) Patentbl. 16, 463. — [3]) Daselbst, S. 352.

Jules Hignette in Paris. Verfahren zur Reinigung von Zuckersaft in Centrifugen. D. R.-P. Nr. 78629[1]). — Aus Reservoiren wird gekalkter Saft und Kohlensäure in die Centrifugen eingeleitet. Der sich bildende kohlensaure Kalk schlägt sich zusammen mit den eiweifsartigen Stoffen auf der Wandung nieder, während der noch kohlensäurehaltige Saft austritt und in einer zweiten Centrifuge oder einem gewöhnlichen Saturateur vollständig saturirt und geklärt wird. *Smdt.*

L. Chr. Liebermann und M. M. Bojanowsky in Romanowka, Charkow, Rufsland. Verfahren zum Trennen der Zuckerkrystalle der Füllmasse von der Melasse. D. R.-P. Nr. 78653[2]). — Die Füllmasse soll mit 50 bis 70 Proc. Melasse eingemaischt, mittelst comprimirter Luft in eine Filterpresse getrieben und in derselben nach Ablaufen der Melasse mit Klärsel gedeckt werden, worauf der so erhaltene Krystallzucker getrocknet wird. *Smdt.*

K. Andrlik und J. Pánek. Ueber die Färbung des Zuckers durch an Kali gebundene Melasse- und Ulminsäure[3]). — Ein grauer Zucker aus Nachproductenfüllmasse lieferte beim Ansäuern seiner wässerigen Lösung 0,069 Proc. des Zuckers von einem äufserst feinen, schwarzbraunen Niederschlag. Die Zuckerlösung blieb indessen noch gefärbt. Der Niederschlag enthielt 41,5 Proc. Asche und bestand im Uebrigen hauptsächlich aus *Ulminsäure* und *Melassesäure*. Doch ertheilen diese reinem Zucker die graue Färbung nicht. Der Grund dieser Färbung ist vielmehr in dem nach Ausfällung der Melasse mit Salzsäure in Lösung verbleibenden Farbstoff zu suchen. Derselbe liefs sich durch Zusatz von Ammoniak, Chlorcalcium und Alkohol aus der Lösung ausfällen und soll weiter untersucht werden. *O. H.*

Karl Heucke in Hamersleben. Verfahren zur Reinigung von Melasse. D. R.-P. Nr. 81507[4]). — Melasse wird mit abgeprefsten, ausgelaugten Rübenschnitzeln gemengt; in Folge osmotischer Wirkung geben die Zellen der Rübenschnitzel Wasser ab und nehmen Salze aus der Melasse auf, so dafs deren Reinheitsquotient beispielweise von 61,3 auf 65 steigt. Durch Pressen wird die Melasse von den Schnitzeln getrennt und zur Verarbeitung auf Zucker in den Betrieb zurückgebracht. *Smdt.*

Emil Meyer in Berlin. Verfahren zur trockenen Destillation von Melasse-Endlaugen. D. R.-P. Nr. 81341[5]). — Eingedickte

---

[1]) Patentbl. **16**, 146. — [2]) Daselbst, S. 126. — [3]) Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. **19**, 502—505; Ref.: Chem. Centr. **66**, II, 260—261. — [4]) Patentbl. **16**, 534. — [5]) Daselbst, S. 493.

kalkfreie Melasse-Endlauge wird mit überschüssigem Thonerdephosphat gemischt; diese Mischung ermöglicht eine durch Schäumen und Uebersteigen nicht gestörte Verkohlung. Der Glührückstand besteht aus Alkalialuminatphosphat und wird zur Anreicherung an Alkali wiederholt mit Melasse gemischt. Das fertige Alkalialuminiumphosphat wird entweder auf Thonerde, Kalkphosphat, Kali- und Natronphosphat verarbeitet oder direct als Düngemittel verwendet. *Smdt.*

Firma F. H. Werner in Velpke, Braunschweig. Verfahren zur Herstellung von Rübensyrup. D. R.-P. Nr. 83091 [1]). — Die Rüben werden durch Erwärmung von aufsen und unter Luftverdünnung gar gekocht. *Smdt.*

H. Reichardt in Dessau. Reinigung übelriechender Schlempeofengase. D. R.-P. Nr. 81401 [2]). — Die beim Verbrennen oder Veraschen von Schlempe entweichenden übelriechenden Gase werden durch Melasseschlempe geleitet, die noch nicht durch Kohlensäure saturirt worden ist. Die Gase werden ihres Geruches beraubt und die Schlempe wird gleichzeitig saturirt. *Smdt.*

Stärke. Dextrin. Gummi.

W. E. Stone. Die Nomenclatur der Pentosen und Pentosane [3]). — C. F. Crofs hat vorgeschlagen [4]), die Furfurol erzeugenden Kohlenhydrate *Furfurosen* und diejenigen Verbindungen, welche durch Wasseraufnahme die Furfurosen bilden, *Furfurosane* zu nennen. Stone, welcher von der Ansicht ausgeht, dafs alle diese Stoffe fünf Kohlenstoffatome enthalten, empfiehlt die Beibehaltung der bereits eingebürgerten Namen *Pentosen* und *Pentosane.* *O. H.*

C. F. Crofs. Die Nomenclatur der Pentosen und Pentosane [5]). — Die Ansicht Stone's [6]), dafs nur Pentosen und Pentosane Furfurol liefern, ist irrig. Verfasser hat zusammen mit Bevan und Beadle [7]) gezeigt, dafs auch Cellulosen Furfurol geben können, ohne zu den Pentosen oder Pentosanen zu gehören. Für alle Furfurol bildenden Stoffe will Verfasser die allgemeineren empirischen Namen *Furfurosen* und *Furfurosane* beibehalten. *O. H.*

---

[1]) Patentbl. 16, 842. — [2]) Daselbst, S. 443. — [3]) Chem. News 71, 40. — [4]) JB. f. 1894, S. 1102. — [5]) Chem. News 71, 68. — [6]) Siehe vorstehendes Referat. — [7]) JB. f. 1893, S. 885; f. 1894, S. 1132.

G. de Chalmot. Ueber die Oxydation von complexen Kohlenhydraten [1]). — Verfasser hat früher [2]) die Vermuthung ausgesprochen, dafs die Pentosane in den Pflanzen durch Oxydation solcher Hexosane entstehen, deren Aldehydgruppe durch Condensation festgelegt ist. Bei der Oxydation soll die endständige Alkoholgruppe $.CH_2OH$ in die Aldehydgruppe $.CHO$, dann in Carboxyl übergehen und hierauf Kohlendioxyd abgespalten werden. Es wurden einige Versuche angestellt, durch gemäfsigte Oxydation von Hexosanen mit Brom und Natronlauge zu Zwischenproducten zu gelangen. Bei der Einwirkung dieser Oxydationsmischung auf Stärke, auf α-Methyl-d-Glucosid und auf Baumwollcellulose erhielt Verfasser Producte, welche Fehling'sche Lösung reduciren. Aus den Reactionsproducten des α-Methyl-d-Glucosides konnte ein hellgelbes krystallinisches Osazon vom Schmelzp. 192 bis 194° dargestellt werden, das nach der Analyse vielleicht das *Osazon* der *α-Methyl-d-Glucosidose* von der Formel $C_{19}H_{22}N_4O_4$ sein dürfte. *O. H.*

C. F. Crofs, E. J. Bevan und C. Beadle. Die Furfurol bildenden Bestandtheile der Pflanzen [3]). — Es wird constatirt, dafs de Chalmot's [4]) Ansicht, dafs die Pentosen aus complexen Molekülen von Hexosanen (Cellulose und Hemicellulose) entstehen, in denen ein Theil der Aldehydgruppen oder sämmtliche durch Condensation gebunden und gegen weitere Oxydation geschützt sind, mit ihrer Angabe, dafs durch Hexosen Furfurol entstehen könne, übereinstimme, resp. nicht in Widerspruch sei. *Ld.*

H. Ost. Studien über die Stärke [5]). — *Bestimmung der Stärke.* Zur Bestimmung des *Wassergehaltes* erhitzt man 1 bis 5 g der Stärke im Liebig'schen Entenrohr in einem Strome von getrocknetem Wasserstoff zunächst mehrere Stunden lang bei 50 bis 60°, dann langsam bis 120°. Ueber 120° entweicht nichts mehr, und selbst bei 150° sind die Präparate noch schneeweifs. Die *Verzuckerung* für die Analyse findet am besten nach Sachsse [6]) durch dreistündiges Erhitzen von 3 g Stärke mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure von 1,125 spec. Gew. im siedenden Wasserbade statt. Längeres Erhitzen bewirkt einen Rückgang der Glucose. Der Umrechnungsfactor von Glucose auf Stärke beträgt nach des Verfassers Versuchen 0,925. Das gleiche Verfahren wird bei der Analyse der Dextrine befolgt. Maltose liefert bei

---

[1]) Amer. Chem. J. 17. 535—539. — [2]) JB. f. 1894, S. 1147. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 286—289. — [4]) Daselbst 16, 589—611; JB. f. 1894, S. 1146 f. — [5]) Chemikerzeit. 19, 1501—1507. — [6]) JB. f. 1877, S. 898.

fünfstündigem Erhitzen mit ihrem 100 fachen Gewicht 1 bis 2 proc. Salzsäure (oder auch mit Oxalsäure) im siedenden Wasserbad 98,0 bis 98,4 Proc. der berechneten Menge Glucose. — Zur annähernden Gehaltsbestimmung einer Handelsstärke ist auch das Verfahren von Effront [1]) brauchbar. Wenn man 2,5 g Stärke mit 10 ccm Salzsäure von 1,17 spec. Gew. anrührt, so geht sie nach acht bis zehn Minuten in Lösung. Die mit Wasser zu 100 ccm aufgefüllte Flüssigkeit hat dann das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 196{,}3$ bis $196{,}7^0$, auf wasserfreie Stärkesubstanz bezogen. Noch zuverlässigere Resultate erhält man durch Erhitzen der verkleisterten Stärke mit Wasser in verschlossener Flasche unter 2 bis 3 Atm. Druck; dann ist $[\alpha]_D = + 196{,}5$ bis $197{,}0^0$. — *Die Hydrolyse der Stärke und die Isomaltose.* Verfasser wiederholte die Versuche von Lintner und Düll [2]) theils selbst, theils liefs er sie von Ulrich [3]) wiederholen, um zur Isomaltose zu gelangen. Aufserdem bediente er sich noch der Abscheidung der Maltose durch Krystallisation zur Trennung derselben von den Nebenproducten. Durch seine Versuche wird Verfasser zu dem Schlusse geführt, *dafs die Isomaltose von Lintner und Düll nicht existirt*, und dafs das sogenannte *Isomaltosazon* mit Maltosazon identisch ist. Die anderen Eigenschaften, welche die Isomaltose von der Maltose unterscheiden sollen, Unkrystallisirbarkeit, Drehungsvermögen von etwa 140°, Reductionsvermögen 80 Proc. und Bräunung bei 90 bis 100° bestätigen nur, dafs Lintner und Düll's Isomaltose unreine Maltose ist. Reines *Maltosazon* krystallisirt aus Alkohol in einzelnen langen, hellgelben Nadeln, schmilzt bei 202 bis 208°, löst sich in etwa 75 Thln. siedendem Wasser und in 150 Thln. absolutem Alkohol. In letzterer Lösung ist seine specifische Drehung $[\alpha]_{\text{Auerl.}} = + 60^0$. Aus heifsem Wasser krystallisirt es in Warzen oder sternförmigen Aggregaten mit 5 bis 8 Proc. Krystallwasser, welche über Schwefelsäure vollständig abgegeben werden. Die aus Alkohol krystallisirte Verbindung verliert über Schwefelsäure wenig, bei 100 bis 105° aber 8 bis 11 Proc., jedoch nur unter theilweiser Zersetzung. — *Die Dextrine.* Verfasser suchte das der Maltose nächststehende Dextrin möglichst rein darzustellen, indem er den in 80 proc. Alkohol löslichen Theil der Hydrolyse von 5 kg Stärke nach dem Auskrystallisiren der Maltose einer systematischen Fractionirung mit Alkohol verschiedener Stärke unterwarf. Nach seiner Ansicht bestehen die erhaltenen acht Fractionen im Wesentlichen aus der

[1]) JB. f. 1887, S. 2265. — [2]) JB. f. 1893, S. 891. — [3]) Dieser JB., S. 1323.

nämlichen Verbindung, dem Maltodextrin von Brown und Morris oder Achroodextrin II von Lintner und Düll[1]). Die Zusammensetzung derselben ist $C_{36}H_{62}O_{31}$, das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 180$ bis 183° und das Reductionsvermögen 28 bis 33 Proc. desjenigen der Maltose. *Lösliche Stärke.* Diese Verbindung, welche nicht reducirt und mit Jod eine rein blaue Färbung giebt, entsteht beim Erhitzen eines Stärkekleisters unter 2 bis 3 Atm. Ueberdruck. Das Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = +196$ bis 197°. Auf Zusatz von Alkohol scheidet die Lösung ein weifses Pulver ab, welches sich zunächst noch leicht in kaltem Wasser, nach dem Trocknen über Schwefelsäure oder bei 100° aber nur in heifsem und bald auch in diesem nicht mehr vollständig löst. Verfasser ist der Ansicht, dafs der Begriff „lösliche Stärke“ enger gezogen werden müsse, als bisher; es sei nur die ohne Veränderung der Molekulargröfse in Lösung gegangene Stärke darunter zu verstehen. Das ist aber nichts Anderes, als die im Stärkekleister und die durch Zerreiben von Stärkekörnern mit kaltem Wasser unter Sandzusatz gelöste, höchst colloidale Stärke, das „*Amylogen*“ von Jessen[2]) und Delffs[3]). — Zulkowski's *Dextrine.* Diese Verbindungen, welche beim Erhitzen von wasserhaltiger Stärke mit Glycerin entstehen[4]), hat der Verfasser ebenfalls untersucht, jedoch aus der Reactionsmischung keine wohldefinirten Stoffe isoliren können. Er vermuthet, dafs das Glycerin in die Zusammensetzung der Verbindungen eintrete. Jedenfalls seien die Zulkowski'schen Dextrine aus der Reihe der echten Dextrine zu streichen. — *Allgemeine Betrachtungen.* In Uebereinstimmung mit Lintner und Düll hält der Verfasser es für erwiesen, dafs nur die Stärke selbst die Zusammensetzung $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$ besitzt, wo n eine grofse, noch unbekannte Zahl bedeutet; dafs dagegen schon die ersten Producte der Hydrolyse, welche ein wenn auch geringes Reductionsvermögen neben einem von der Stärke zunächst nicht merklich verschiedenen Drehungsvermögen besitzen, chemisch gebundenes Wasser enthalten. Dextrine von der Zusammensetzung $(C_{12}H_{20}O_{10})_m$ existiren ebenso wenig, wie das nicht reducirende Dextrin von Brown und Morris. Auch besteht nicht die von den englischen Forschern bei den Producten der Stärkehydrolyse behauptete gesetzmäfsige Beziehung zwischen Drehungs-

---

[1]) JB. f. 1894, S. 1140, sowie dieser JB., S. 1337. — [2]) JB. f. 1859, S. 544, 545; f. 1864, S. 571; f. 1868, S. 763. — [3]) JB. f. 1859, S. 545; vgl. auch Küster, Ann. Chem. 283, 378; JB. f. 1894, S. 105. — [4]) JB. f. 1880, S. 1005; f. 1894, S. 1139.

und Reductionsvermögen [1]). Mit Musculus und A. Meyer [2]) nimmt Verfasser an, daſs die *Erythrodextrine* keine selbstständigen Stoffe, sondern Gemenge von *Achroodextrin* und *Stärke* seien. — *Condensation von Glucose durch Salzsäure.* Aus einer Wiederholung der Versuche E. Fischer's [3]) schlieſst der Verfasser, daſs auch Fischer's Isomaltose mit Maltose identisch sei [4]). Bei längerer Einwirkung rauchender Salzsäure auf Glucose in der Kälte entstehen in reichlicher Menge Dextrine. Das abgeschiedene Dextrin, welches als *Glucosin* bezeichnet wird, unterscheidet sich von den Dextrinen der Stärkehydrolyse durch seine Widerstandsfähigkeit gegen Diastase, obwohl es durch verdünnte Schwefelsäure in Glucose übergeführt wird. Das sogenannte „*Gallisin*" des Stärkezuckers dürfte wesentlich aus diesem Glucosin bestehen. Wenn man Stärke mit concentrirter Salzsäure verrührt und die entstandene Lösung mehrere Tage stehen läſst, so sinkt die anfängliche Drehung von 196,5° auf 75° herab; Glucose, ebenso behandelt, erfährt eine Steigerung der Drehung von 52 auf 75°, wonach man vermuthen kann, daſs durch beide Reactionen im Wesentlichen die gleichen Producte entstehen. *O. H.*

Horace T. Brown und G. Harris Morris. Notiz über die Einwirkung von Diastase auf Stärkekleister in der Kälte [5]). — Brown und Heron [6]), sowie die Verfasser [7]) haben früher gezeigt, daſs die Producte der Einwirkung von Diastase auf Stärke oder ein irgendwie daraus abgeschiedenes Product sich immer so verhalten, als wenn sie aus einem Gemisch von Maltose von dem Drehungsvermögen $[\alpha]j_{3,86} = 150^0$ und dem Reductionsvermögen $k_{3,86} = 61$ (Dextrose = 100) mit einem Dextrin von $[\alpha]j_{3,86} = 216^0$ und ohne Reductionsvermögen beständen, daſs man sonach aus der Drehung immer die Reduction und aus dieser die Drehung berechnen kann. Diese von späteren Forschern übersehene, empirisch gefundene Thatsache ist ganz unabhängig von der Natur der Zwischenproducte zwischen Stärke und Maltose. Von dieser Regel der constanten Beziehung zwischen Drehung und Kupferreduction beobachteten Brown und Heron 1879 jedoch eine scheinbare Ausnahme. Wenn Stärkekleister *in der Kälte* mit Malzextract behandelt wird, so fällt die Drehung geringer aus, als sich aus der Reduction berechnet. Das Drehungsvermögen steigt aber, und der Unterschied verschwindet, wenn man die

[1]) Vgl. das folgende Referat. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 4, 451; JB. f. 1881, S. 985. — [3]) JB. f. 1890, S. 2141. — [4]) Vergl. Fischer's Entgegnung, dieser JB., S. 1320. — [5]) Chem. Soc. J. 67, 309—313. — [6]) JB. f. 1879, S. 838. — [7]) JB. f. 1885, S. 1757.

Lösung einige Stunden stehen läfst, oder sie mit etwas Ammoniak versetzt. Die Erscheinung rührt von der „Halbrotation“ der Maltose her, die damals noch nicht bekannt war. Frisch bereitete Maltoselösung dreht $[\alpha]_{j_{3,86}} = 133,5^0$, nach dem Sieden $150,2^0$. Bei ihrer Entstehung besitzt die Maltose das niedrigere Drehungsvermögen. *O. H.*

Duclaux. Stärke, Dextrin und Maltose. Kritische Uebersicht [1]). — Enthält eine Kritik der bis jetzt aufgestellten Theorien über die Zusammensetzung der Stärke und ihre Hydrolyse, sowie eigene Theorien des Verfassers. *O. H.*

H. Mittelmeier. Beiträge zur Kenntnifs der diastatischen Zersetzung der Stärke [2]). — Im Gegensatze zu Lintner [3]) gelang es dem Verfasser nicht, die Isomeren der Maltose durch Diastase in Maltose überzuführen. — Gleich beim Beginne der diastatischen Zersetzung wird eine kleine Menge Stärke sehr schnell zerlegt; dabei bilden sich Amylo-, Erythro-, Achroodextrin und verschiedene Zucker. Das so schnell entstehende Erythrodextrin, von dem Verfasser *primäres Erythrodextrin* genannt, ist jedoch von dem später gebildeten *secundären* Erythrodextrin chemisch verschieden. Die primäre Verbindung scheidet sich im Gegensatz zur secundären beim Stehen ihrer wässerigen Lösung nach einiger Zeit in unlöslicher Form ab. Der Niederschlag besteht aus mikrokrystallinischen, unzusammenhängenden Scheibchen, ist bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich, löst sich jedoch in 9 Thln. Wasser von 80^0. Wird die erkaltete Lösung mit Alkohol gefällt, so entsteht ein aus mikroskopischen Nädelchen zusammengesetzter Niederschlag, der sich leicht in kaltem Wasser löst. Aus dieser Lösung scheidet sich langsam wieder der unlösliche Niederschlag ab. Das primäre Erythrodextrin existirt demnach in einer löslichen und einer unlöslichen Modification. Es löst sich in Phenylhydrazin, reducirt alkalische Kupferlösung, hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +170^0$ und liefert bei der Behandlung mit Diastase Maltose und wenig Glucose. Verfasser schreibt dem Auftreten des primären Erythrodextrins die Erythrodextrintrübung (Kleistertrübung) des Bieres zu. Auch das Anfangs entstehende *primäre Achroodextrin* soll von dem später gebildeten *secundären* verschieden sein. Die primäre Verbindung krystallisirt aus alkoholisch-wässeriger Lösung in sternförmig gruppirten Nadeln; sie

---

[1]) Ann. Inst. Pasteur 9, 214—225; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 918. — [2]) Wochenschr. Brauerei 12, 480—482; Referate: Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 552—555; Chem. Centr. 66, II, 163. — [3]) JB. f. 1893, S. 892; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1116 f.

löst sich in Phenylhydrazin und reducirt Fehling'sche Lösung stärker als primäres Erythrodextrin. Die verzuckerten primären Dextrine geben mit Phenylhydrazin Maltosazon; die verzuckerten secundären Dextrine liefern dagegen ein schleimiges Osazon. Die primären Dextrine bilden sich auch, wenn Stärke mehrere Monate mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt. Verfasser vermuthet, dafs Jacquelain[1]), Musculus[2]) und W. Nägeli[3]) das primäre Erythrodextrin schon in Händen hatten. Die zum Schlusse vorgetragenen theoretischen Ansichten über die Hydrolyse der Stärke stimmen im Wesentlichen mit den schon früher von Scheibler und Mittelmeier[4]) mitgetheilten überein. *O. H.*

C. J. Lintner und G. Düll. Ueber den Abbau der Stärke durch die Wirkung der Oxalsäure[5]). — Anschliefsend an ihre früheren Versuche[6]) haben die Verfasser nunmehr auch die Hydrolyse der Stärke unter der Wirkung einer Säure untersucht. Für die verschiedenen Stadien der Umwandlung wurde die Stärke mit Oxalsäurelösung steigender Concentration im Dampftopf bei 1,5 bis 2,5 Atm. Druck eine halbe bis eine Stunde lang erhitzt. Die Spaltungsproducte, deren Trennung im Original nachzusehen ist, sind im Allgemeinen die nämlichen wie die mit Diastase erhaltenen. Nur wurden neben dem diastatischen Erythrodextrin noch *zwei weitere Erythrodextrine* (II α und II β) gefunden; aufser dem bekannten Achroodextrin (I) fand sich noch ein anderes[7]) *Achroodextrin* (II), das jedoch nachträglich auch aus den diastatischen Producten abgeschieden werden konnte. Maltose entsteht bei der Säurespaltung nicht, sondern nur *Isomaltose* und *Glucose*. Folgende Zusammenstellung giebt die Producte beider Spaltungsmethoden an:

Mit Oxalsäure	Mit Diastase
Amylodextrin	Amylodextrin
Erythrodextrin I	Erythrodextrin I
Erythrodextrin II α	—
Erythrodextrin II β	—
Achroodextrin I	Achroodextrin I
Achroodextrin II	Achroodextrin II
Isomaltose	Isomaltose
—	Maltose
Dextrose	—

[1]) Ann. chim. phys. 73, 167 (1840). — [2]) JB. f. 1869, S. 746; f. 1870, S. 854. — [3]) JB. f. 1874, S. 878. — [4]) JB. f. 1893, S. 892. — [5]) Ber. 28, 1522—1531. — [6]) JB. f. 1893, S. 891; f. 1894, S. 1116 f. — [7]) Vermuthlich identisch mit Mittelmeier's primärem Achroodextrin.

Das Amylodextrin ist mit dem früher beschriebenen identisch. — *Erythrodextrin* I, $(C_{12}H_{20}O_{10})_{18} . H_2O$, hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 196$, Reductionsvermögen $R_m = 3$ Proc. (der Maltose). Es ist in Sphärokrystallen abscheidbar, in 60 proc. Alkohol ziemlich unlöslich, giebt rothviolette Jodreaction und ist vermuthlich mit dem durch Diastasewirkung erhaltenen identisch. — *Erythrodextrin* II α, $(C_{12}H_{20}O_{10})_9 . H_2O$, hat $[\alpha]_D = 194^0$ und $R_m = 8$ Proc. Die Jodreaction ist in verdünnter Lösung rein rothbraun, in concentrirter Lösung und mit viel Jod besonders bei Gegenwart von Schwefelsäure rein blau. Dieses Dextrin löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser und bildet ungemein leicht Sphärokrystalle. — *Erythrodextrin* II β ist mit II α isomer, hat das nämliche Drehungs- und Reductionsvermögen wie dieses, giebt aber eine rein rothbraune Jodreaction auch mit concentrirter Jodlösung und Schwefelsäure. Sphärokrystalle wurden daran nicht beobachtet. In 75 proc. Alkohol ist es unlöslich [1]). — Das *Achroodextrin* II, $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 . H_2O$, hat $[\alpha]_D \doteq 180^0$, $R_m = 24$ Proc. und zeigt grofse Neigung zur Bildung von Sphärokrystallen. — Zur bequemen Darstellung von krystallisirter *Glucose* wird folgendes Verfahren empfohlen: 100 g Kartoffelstärke werden mit 500 ccm Wasser, worin 2 g Oxalsäure gelöst sind, verkleistert und im Dampftopfe eine Stunde lang bei 3 Atm. erhitzt. Nach dem Neutralisiren mit Calciumcarbonat entfärbt man das Filtrat mit Thierkohle und dampft die abermals filtrirte Flüssigkeit zum Syrup ein. Dieser krystallisirt bald für sich oder nach dem Einrühren einiger Kryställchen. Durch Umkrystallisiren aus 80 proc. Alkohol wird die Glucose gereinigt. *O. H.*

K. Bülow. Ueber die dextrinartigen Abbauproducte der Stärke [2]). — Zur Ermittelung der Molekulargröfse der Dextrine wurden die Barytverbindungen derselben dargestellt und analysirt. I. *Amylodextrin* (= lösliche Stärke) wurde durch Erwärmen von Kartoffelstärke mit Kalilauge nach einem im Original ausführlich beschriebenen Verfahren dargestellt. Es ist ein weifses Pulver, auch in heifsem Wasser nur bis zu 3 Proc. löslich. Die Lösung opalescirt, hat ein Drehungsvermögen von ungefähr $[\alpha]_D = +191^0$ und scheidet bei längerem Stehen einen Theil des Dextrins wieder aus. Je aschenfreier dieses wird, desto schwerer wird es aus wässeriger Lösung durch Alkohol gefällt; zuletzt gelingt die Aus-

---

[1]) Mittelmeier erhielt mit Diastase zwei Erythrodextrine, welche nach den Verfassern vermuthlich mit den beiden Erythrodextrinen II übereinstimmen. Mitth. d. österr. Versuchsstation f. Brauereien, 7. Heft. — [2]) Arch. f. Physiol. **62**, 131—155; Ref.: Chem. Centr. **66**, II, 919—920.

fällung nur unter Zusatz von etwas Natriumacetat [1]. Mit Jodlösung färbt es sich rein blau, und alkalische Kupferlösung reducirt es auch bei längerem Kochen nicht. Bei unvollständiger Fällung aus wässeriger Lösung mit Barytwasser gab das Amylodextrin einen Niederschlag, welcher auf 100 Thle. Dextrin im Mittel 13,25 Thle. Baryumhydroxyd enthielt. Unter der Annahme, dafs der Niederschlag eine molekulare Verbindung seiner beiden Ingredientien ist, berechnet sich hieraus die Formel $(C_6H_{10}O_5)_8 Ba(OH)_2$. Verfasser schliefst aus diesem Befund, dafs dem Amylodextrin die Molekularformel $(C_6H_{10}O_5)_8$ oder $x.(C_6H_{10}O_5)_8$ zukomme. Mit Diastase bereitetes Amylodextrin liefert unter günstigen Umständen die gleiche Barytverbindung. Wenn aber, was schwer zu vermeiden ist, die Diastase zu lange eingewirkt hat, so enthält das Product Erythrodextrin und giebt dann barytreichere Niederschläge. Auch bei fünf bis zehn Minuten langem Erwärmen von Stärkekleister mit verdünnter Schwefelsäure erhält man das nämliche Amylodextrin, das sonach als chemisch einheitlich anzusehen ist. Von dem gleichbenannten Präparat von Lintner und Düll [2], das Verfasser für ein Gemenge von Amylodextrin mit Erythrodextrin hält, unterscheidet es sich durch seine geringe Löslichkeit in heifsem Wasser. Wird eine $^1/_2$ proc. Lösung von Amylodextrin mit Natronlauge versetzt, so gelatinirt sie; das gelatinirte Amylodextrin schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Abkühlen wieder. Kalilauge ruft die Erscheinung nicht hervor. — II. *Erythrodextrin.* Verschiedene mittelst Diastase dargestellte Präparate dieser Verbindung lieferten Niederschläge von schwankendem Barytgehalt. Indessen geht aus ihnen hervor, dafs dem Erythrodextrin ein kleineres Molekulargewicht zukommt, als dem Amylodextrin. — III. Das mit Diastase bereitete *Achroodextrin* wird aus wässeriger Lösung durch Barytwasser nicht mehr gefällt; man mufs beide Ingredientien in 10 proc. Alkohol auflösen. Die Barytniederschläge enthielten auf 100 Thle. Dextrin 23 bis 29,7 Thle. Baryumhydroxyd, was ungefähr auf die Formel $(C_6H_{10}O_4)_4 Ba(OH)_2$ pafst. Jedenfalls ist das Molekulargewicht des Achroodextrins kleiner als das des Erythrodextrins. Die verschiedenen Versuche zur Reinigung des Achroodextrins führten nicht zum Ziel. Ein bei der Dialyse erhaltenes Endproduct hatte nur noch die Hälfte des von Lintner und Düll [3] angegebenen Kupferreductionsvermögens. *O. H.*

---

[1] Vgl. Külz, JB. f. 1882, S. 1127. — [2] JB. f. 1893, S. 891. — [3] Daselbst, S. 891.

Carl Pieper in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Dextrinen und Leiogommen unter Beihülfe von Ozon. D. R.-P. Nr. 79326 [1]). — Um Dextrin und *Leiogomme* hell, geruchlos und von nicht widerlichem Geschmack zu erhalten, leitet man bei der üblichen Herstellungsweise über die mit Salzsäure versetzte oder auch nur lufttrockene Stärke während des Röstens einen trockenen oder feuchten Ozon- oder Ozonluftstrom. *Smdt.*

J. Starke. Ueber den angeblichen Einfluſs der Eiweiſskörper auf Stärke und Glycogen [2]). — Verfasser schlieſst aus Versuchen aus Eieralbumin, daſs Eiweiſs nicht im Stande sei, aus Stärke oder Glycogen Zucker zu bilden, und glaubt, daſs, wenn eine Zuckerbildung stattfände, dieselbe dem Einflusse von Bacterien zuzuschreiben sei. Auch in Mischungen von sterilisirtem Fibrin mit Glycogen- oder Stärkelösungen wurde kein Zucker gebildet. Dieser lieſs sich aber bei Verwendung von nicht sterilisirtem Fibrin nachweisen, auch dann, wenn die Mischungen steril blieben. Verfasser glaubt, daſs in letzterem Falle die Wirkung von dem Fibrin anhaftendem diastatischen Ferment ausgehe. — Der Referent E. Salkowski weist dagegen auf die Resultate von Schwiening hin, welche zeigen, daſs in sterilisirten Mischungen Eiweiſskörpern die Fähigkeit, Stärke zu verzuckern, zukomme. *O. H.*

D. Huizinga. Zur Darstellung des Glycogens [3]). — Verfasser empfiehlt, die Leber mit Sand möglichst fein zu zerreiben, 24 Stunden mit einer Mischung von gleichen Volumen gesättigter Sublimatlösung und Esbach'schem Reagens (10 g Pikrinsäure und 20 g Citronensäure auf 1 Liter Wasser) unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur zu extrahiren und das Filtrat mit Alkohol zu fällen. Das mit Alkohol und Aether gewaschene Glycogen ist eiweiſsfrei. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich dieses Verfahren nicht, da im Vergleich mit der Külz'schen Methode zu niedrige Werthe erhalten werden. *O. H.*

M. Kaufmann. Glycogen im Blute normaler und diabetischer Thiere [4]). — Glycogen ist ein nie fehlender Bestandtheil des normalen Säugethierblutes. Manchmal ist es nur in Spuren darin enthalten, ein anderes Mal zu 10 bis 25 mg im Liter. Thiere, welche durch Exstirpation der Pankreasdrüse diabetisch gemacht wurden, enthalten 20 mal so viel Glycogen im Blute, nämlich bis

[1]) Patentbl. 16, 252. — [2]) Aus Ann. de physiol. 1895, S. 455 in Centralbl. f. med. Wiss. 1895, S. 769—770; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 1049—1050. — [3]) Pflüger's Arch. 61, 32—38; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 309. — [4]) Compt. rend. 120, 567—568.

zu 500 mg im Liter. Durch die gleichzeitige Anwesenheit von Zucker und Glycogen im normalen und gleichzeitige Anhäufung derselben im diabetischen Blute wird die Ansicht von Cl. Bernard bestätigt, wonach der in der Leber gebildete und dem Blut zugeführte Zucker immer vom Glycogen abstammt. *O. H.*

G. Düll. Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf Inulin [1]). — Verfasser prüfte die Frage, ob die dextrinartigen Substanzen *(Lävuline)*, welche bei der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf Inulin neben Lävulose entstehen, Producte der Hydrolyse oder solche der Reversion [2]) sind. Der Zweck wurde durch Anwendung von Oxalsäure erreicht, welche keine Reversion bewirkt. Das angewandte, mehrfach umkrystallisirte *Inulin* zeigte kein Reductionsvermögen, eine spec. Drehung von $[\alpha]_D = -40^0$ und ein kryoskopisch bestimmtes Molekulargewicht, das der Formel $(C_6H_{10}O_5)_{18}$ oder $(C_6H_{10}O_5)_{18} + H_2O$ entsprach. Die Ergebnisse der damit angestellten Versuche werden folgendermafsen zusammengefafst: 1. Die Hydratisirung des Inulins zu Lävulose unter dem Einflusse verdünnter Oxalsäure scheint glatt ohne Bildung von dextrinartigen Zwischenproducten vor sich zu gehen. Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auftretende dextrinartige Stoffe sind nicht als Inversionsproducte des Inulins, sondern als *Reversionsproducte* der Lävulose zu betrachten. Dabei bleibt die Möglichkeit der Bildung von Zwischenproducten bei der enzymatischen Einwirkung (von Inulase) auf Inulin bestehen. 2. Als wahrscheinlichste Molekularformel des Inulins ist $(C_6H_{10}O_5)_{18} + H_2O$ zu betrachten. — Zur Darstellung von *krystallisirter Lävulose* giebt der Verfasser folgende Vorschrift: Eine 10 proc. wässerige Inulinlösung wird mit 0,5 Proc. (der Flüssigkeitsmenge) Oxalsäure eine Stunde lang im kochenden Wasserbad erhitzt. Dann wird die Zuckerlösung heifs, aber nicht kochend, mit Calciumcarbonat zur Abscheidung der Oxalsäure gesättigt, filtrirt und auf dem Wasserbade vorsichtig concentrirt. Während dessen verdrängt man das Wasser gröfstentheils durch allmählichen Zusatz von 95 proc. Alkohol. Den Syrup löst man in 95 proc. Alkohol, so dafs eine bei 25 bis 30° gesättigte, etwa 30 proc. Zuckerlösung entsteht. Durch Zusatz eines kleinen Ueberschusses von absolutem Alkohol wird nun eine schwache trübende Ausscheidung hervorgerufen, welche noch vorhandene Verunreinigungen mitreifst. Die abgegossene klare Lösung krystallisirt auf Zusatz einiger Lävulosekryställchen. Der ganze Kolbeninhalt er-

---

[1]) Chemikerzeit. 19, 166, 216—217. — [2]) Vgl. Wohl, JB. f. 1890, S. 2143.

starrt zu büschelig vereinigten Nädelchen, die man absaugt, mit Alkohol und Aether entwässert und im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Die krystallisirte Lävulose hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -93^0$. — Bei fortgesetzter Einwirkung von Oxalsäure unter erhöhtem Druck (2,5 bis 3 Atm.) entsteht aus Lävulose ein *Furfurolderivat*, $C_6H_6O_3$, das bei längerer Einwirkung Lävulinsäure liefert. Die *Sorbose* giebt das gleiche Furfurolderivat. *O. H.*

J. Ishii. Ueber das Vorkommen von Mannan in den Samen der Kakifrüchte [1]). — Ueber diese Arbeit ist im vorigen Jahresbericht bereits aus anderer Quelle berichtet worden [2]). *O. H.*

C. Tsuji. Mannan als menschliches Nahrungsmittel [3]). — In Japan wird die Wurzel von *Conophallus konnjaku*, einer Aroidee, vielfach als Nahrungsmittel verwendet. Die faustgrofsen, knolligen Gebilde mit brauner Oberfläche werden in Scheiben geschnitten, getrocknet und gemahlen. Aus diesem Pulver bereitet man durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von gebranntem Kalk eine Gallerte, welche in Tafeln geschnitten als „*Namakonnjaku*“ in den Handel gebracht und mit gekochtem Fisch genossen wird. Die Trockensubstanz der Gallerte beträgt 3,1 bis 3,2 Proc. und der Kalkgehalt der Trockensubstanz 10,2 Proc. Weder die Gallerte noch die ursprüngliche Wurzel enthalten Stärkemehl. Sowohl die Gallerte wie das oben erwähnte Pulver wurden mit 3 proc. Schwefelsäure gekocht, diese mit Baryumcarbonat entfernt und das Filtrat eingedampft. Es resultirte ein sehr süfser Syrup, der nicht krystallisirte, mit essigsaurem Phenylhydrazin aber sofort in einen Krystallbrei von Mannosephenylhydrazon überging. Die Gallerte Namakonnjaku ist also wahrscheinlich eine Kalkverbindung eines Polyanhydrids der Mannose. Mindestens 50 Proc. der Trockensubstanz der Wurzel bestehen aus *Mannan*. Galactane und Pentosane konnten nicht aufgefunden werden. *O. H.*

Y. Kinoshita. Ueber das Vorkommen von zwei Arten Mannan in der Wurzel von Conophallus konnjaku [4]). — Die Gegenwart von viel Mannoseanhydrid in diesem Material ist bereits durch C. Tsuji [5]) erwiesen worden. Verfasser stellte nun weiter fest, dafs *ein lösliches* und *ein unlösliches Mannan* in der Wurzel vorhanden sind. Zur Trennung der beiden wurde die fein gemahlene Wurzel mit kochendem Wasser ausgezogen, bis der Auszug keine

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 45, 435—436; mitgetheilt von O. Loew. — [2]) JB. f. 1894, S. 1142. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 45, 436—437; mitgetheilt von O. Loew. — [4]) College of Agriculture, Bulletin 2, 205—206; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 45. — [5]) Siehe vorstehendes Referat.

schleimige Beschaffenheit mehr zeigte. Der unlösliche Rückstand lieferte beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur Mannose. Das lösliche Mannan wurde aus der wässerigen Lösung durch Alkohol als voluminöser, fast weifser, flockiger Niederschlag gefällt. Sein optisches Drehungsvermögen liefs sich wegen starker Opalescenz der wässerigen Lösung nicht bestimmen. Bei 100° getrocknet, wird es in heifsem Wasser unlöslich; hierdurch unterscheidet es sich von dem aus Hefe isolirten Mannan [1]). Im Uebrigen giebt es dieselben Reactionen, mit Bleiessig erst auf Zusatz von Ammoniak einen dicken, weifsen Niederschlag, mit Eisenchlorid und Ammoniak einen gelatinösen Niederschlag, mit Kupfervitriol und Natriumhydroxyd oder mit Fehling'scher Lösung einen dicken, blauen Niederschlag. Gegen Malzdiastase, Invertase und Emulsin verhielt es sich indifferent. Verfasser ist bemüht, das Mannan verzuckernde Ferment der Konnjakuwurzel zu isoliren.
O. H.

K. Yoshimura. Bemerkung über die chemische Constitution einiger Schleimsubstanzen [2]). — Von den unten genannten Pflanzentheilen wurden die concentrirten wässerigen Auszüge mit Alkohol gefällt, die Niederschläge mit Alkohol gewaschen, mit 2- bis 4 proc. Schwefelsäure zwei bis fünf Stunden lang gekocht, mit Baryumcarbonat neutralisirt und das Filtrat zum Syrup eingedampft. Der Syrup wurde auf sein Verhalten gegen Salpetersäure (Schleimsäurereaction), Phenylhydrazinacetat, sowie Phloroglucin und Salzsäure (Pentosenreaction) geprüft. Auf diese Weise wurde ermittelt, dafs der Schleim (Saccharocolloide) der jungen Schöfslinge von Sterculia platanifolia aus Araban und etwas Galactan, derjenige der Wurzelknollen von Colocasia antiquorum wahrscheinlich aus einem Polyanhydrid der d-Glucose besteht. Der fleischige Opuntienstamm sowie Stengel und Blätter von Vitis pentaphylla enthalten hauptsächlich Araban, Stengel und Blätter von Oenothera Jacquini sowie die Kadzura japonica Galactan und Araban. Der Schleim der Sterculia platanifolia und der Kadzura japonica wird in Japan technisch zum Leimen von Papier verwendet; die Wurzelknollen von Colocasia antiquorum werden als geschätztes Nahrungsmittel in grofser Ausdehnung cultivirt. *O. H.*

J. Okamura. Ueber den Gehalt verschiedener Holzarten an Holzgummi [3]). — Von dem Gedanken ausgehend, dafs die Wider-

---

[1]) Hefegummi von Salkowski, JB. f. 1894, S. 2344. — [2]) College of Agriculture, Bulletin 2, 207—208; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 46. — [3]) Mitgetheilt von O. Loew, Landw. Vers.-Stat. 45, 437—438.

standsfähigkeit des Holzes gegen die Angriffe der Pilze und Insecten mit seinem Harzgehalt wächst, dagegen mit seinem Gehalt an Kohlenhydraten, wie Xylan, Stärke u. s. w. (abgesehen von Cellulose) abnimmt, bestimmte Verfasser die aus verschiedenen japanischen Holzsorten zu erhaltenden Mengen von Holzgummi. Das fein gepulverte *Splintholz* (nur bei Cryptomeria japonica war es Kernholz) wurde mit dem 10 fachen Gewicht 5 proc. Natronlauge 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umrühren digerirt und das Filtrat mit Salzsäure schwach angesäuert. Der flockige Niederschlag wurde bei 100° getrocknet. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Proc.		Proc.
Cryptomeria japonica	1,724	Quercus acuta	6,609
Thuja obtusa	2,357	Alnus incana	6,852
Pinus parviflora	4,212	Phellodendron amurense	6,536
Gingko biloba	2,519	Magnolia hypoleuca	10,327
Pinus Thumbergi	4,560	Cladrastis amurensis	11,964
Abies firma	0,961	Terustroemia japonica	3,813
Forreya nucifera	2,727	Acanthopanax innovans	8,409
Podocarpus macrophylla	2,914	Juglans mandshurica	6,985
Zelkowa acuminata	13,240	Phyllostachys nigra	6.234
Castanea vulgaris	4,776	Melia azedarach	2,634
Fagus Sieboldi	19,716		

O. H.

W. E. Stone. Die Kohlenhydrate von Acacia decurrens [1]. — Verfasser untersuchte australisches Gummi von Acacia decurrens. Wie in seinem Aussehen gleicht es auch in seinem chemischen Verhalten dem arabischen Gummi. Es liefert bei der Destillation mit Salzsäure 25,42 Proc. Furfurol, bei der Oxydation mit Salpetersäure 11,39 Proc. Schleimsäure und scheint aus einem Kohlenhydrat vom Charakter des *Galactoarabans* zu bestehen. Aus den Producten der Hydrolyse konnte *Arabinose* isolirt werden, während auf die Gegenwart von *Galactose* aufser der Schleimsäurereaction auch das Drehungsvermögen gewisser Fractionen schliefsen liefs.

O. H.

E. Winterstein. Ueber zwei aus Polyporusarten darstellbare Kohlenhydrate [2]. — Polyporus betulinus wurde von seiner Rinde befreit, fein gemahlen, mit verdünntem Ammoniakwasser zur Beseitigung der Proteïnstoffe ausgezogen, dann längere Zeit mit 6 proc. kalter Natronlauge digerirt. Die filtrirte Lösung gab

---

[1]) Amer. Chem. J. 17, 196—199. — [2]) Ber. 28, 774—777; Zeitschr. physiol. Chem. 21, 147—151.

beim Ansäuern einen gallertartigen Niederschlag. Diese Verbindung, *Paraisodextran*[1]) genannt, ist in trockenem Zustande schneeweifs, amorph, von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. Sie löst sich nicht in Wasser und kalten verdünnten Säuren, wohl aber allmählich in concentrirten Säuren und verdünnter Natronlauge. In letzterer Lösung ist $[\alpha]_D = +240^0$. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung nicht, färbt sich mit Jod und concentrirter Schwefelsäure blau und giebt bei der Hydrolyse nur Traubenzucker. — Die von Champion[2]) aus Pachyma Cocos dargestellte *Pachymose* wurde von dem Verfasser von Neuem untersucht. Nach derselben Methode wie das Paraisodextran dargestellt, bildet sie eine amorphe, weifse, in Wasser und kalten verdünnten Säuren unlösliche Masse. In concentrirten Säuren und verdünnten fixen Alkalien löst sie sich allmählich auf und wird aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Säuren, Alkohol, Chlorcalcium, Natriumphosphat, Magnesiumphosphat und Chlorammonium ausgefällt. Sie besitzt kein erhebliches Drehungsvermögen, färbt sich mit Jod und Schwefelsäure gelb und wird durch Kochen mit Säure vollständig in d-Glucose übergeführt. Pachymose enthält 41,07 Proc. Kohlenstoff und 7,07 Proc. Wasserstoff. *O. H.*

E. Winterstein. Ueber die chemische Zusammensetzung von Pachyma Cocos und Mylitta lapidescens[3]). — Die quantitative Analyse dieser beiden knolligen, theilweise wahrscheinlich aus umgewandelter Baumwurzelsubstanz bestehenden Pilzwucherungen führte zu folgenden Resultaten:

	Pachyma Cocos		Mylitta lapidescens
	I. Proc.	II. Proc.	Proc.
Proteïnstoffe	0,56	1,00	2,36
Chitinähnliche Substanz	0,60	1,00	0,91
Aetherextract	0,35	0,42	0,10
Asche	0,06	0,25	0,20
Wasser	16,86	12,09	4,56
Traubenzucker	1,40	1,13	—
Pilzcellulose	2,25	3,24	2,80
Pachymose[4])	76,21	79,84	—
Saccharocolloide	—	—	88,98

[1]) Vgl. JB. f. 1893, S. 895. — [2]) JB. f. 1872, S. 789. — [3]) Arch. Pharm. **233**, 398—409. — [4]) Vgl. vorstehendes Referat.

Der sonstige Inhalt der Abhandlung ist hauptsächlich botanischer Natur. *O. H.*

R. W. Tromp de Haas und B. Tollens. Untersuchungen über Pectinstoffe [1]). — Zur Entscheidung der Frage, ob die Pectinstoffe den Pflanzenschleimen zuzurechnen und sonach als Kohlenhydrate anzusehen sind [2]), oder ob sie, wie man früher allgemein annahm, einen gröfseren Gehalt an Sauerstoff besitzen [3]), wurden die Pectine aus folgenden sechs verschiedenen Pflanzentheilen untersucht: aus unreifen *Aepfeln*, aus *Kirschen*, *Johannisbeeren*, *Reine-Clauden*, *Rhabarberstengeln* und *Steckrüben*. Das aus den Pflanzensäften mit Alkohol gefällte Pectin [4]) wurde mit Salzsäure und Alkohol gereinigt, mit Aether gewaschen, dann über Schwefelsäure und für die Analyse im Trockenschrank getrocknet. Leider blieben selbst bei wiederholter Behandlung mit Salzsäure noch erhebliche Aschenmengen zurück. Der Aschengehalt der analysirten Proben schwankte zwischen 1,97 Proc. in wiederholt gereinigtem Steckrübenpectin, bis zu 20,5 Proc. in Kirschenpectin; das Verhältnifs von Wasserstoff zu Sauerstoff bewegte sich zwischen den Grenzen 1:7,4 bei Aepfel- und Rhabarberpectin und 1 : 9,0 bei Steckrübenpectin. — Bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure lieferten die daraufhin untersuchten Pectine reducirende Flüssigkeiten und Syrupe, jedoch keine krystallisirten Zucker. Die Syrupe, welche aus den Pectinen von Rhabarber, Reine-Clauden, Johannisbeeren und Steckrüben gewonnen waren, zeigten Pentosenreactionen; in dem Aepfelpectinsyrup ist wahrscheinlich Arabinose enthalten; das Steckrübenpectin lieferte mit Salpetersäure Schleimsäure, scheint also auch Galactosengruppen zu enthalten. *O. H.*

B. Tollens. Ueber die Constitution der Pectinstoffe [5]). — Im Anschlufs an vorstehende Experimentaluntersuchung erklärt der Verfasser es für sehr wahrscheinlich, dafs die Pectinstoffe einen *kleinen Ueberschufs von Sauerstoff* über die Zusammensetzung der Kohlenhydrate hinaus enthalten. Hierauf deutet der Umstand, dafs die Pectinstoffe meistens deutlich sauer sind und Basen binden, wonach man eine oder mehrere Gruppen COOH darin vermuthen kann [6]). Das ursprüngliche Pectin der Pflanzen kann neutral sein, wenn die Säuregruppe in Lacton- oder Ester-

[1]) Ann. Chem. 286, 278—292. — [2]) Vgl. Scheibler, JB. f. 1868, S. 779; f. 1873, S. 829; Reichardt, JB. f. 1875, S. 800; Bauer, J. pr. Chem. [2] 30, 367; JB. f. 1884, S. 1408 f. — [3]) Vgl. Fremy, JB. f. 1847/48, S. 796; Herzfeld, JB. f. 1890, S. 2185. — [4]) Aus den Steckrüben wurde das Pectin durch Kochen des ausgewaschenen Reibsels mit verdünnter Salzsäure gewonnen. — [5]) Ann. Chem. 286, 292—295. — [6]) Vgl. O'Sullivan, JB. f. 1884, S. 1441.

bindung vorhanden ist. Bei der Behandlung mit Alkalien wird zuerst die Anhydridbindung gelöst, und die Pectine werden in Pectinsäuren übergeführt. Bei der Hydrolyse werden Zucker abgespalten und Säuren gebildet. Nach dieser Annahme stehen manche Pectinstoffe den Pflanzenschleimen zwar sehr nahe; sie sind aber doch als besondere Gruppe, nämlich als *Oxy-Pflanzenschleime* von diesen zu trennen. *O. H.*

C. F. Crofs. Ueber die Constitution der Pectinstoffe [1]. — Die Pectinstoffe enthalten mit einer Ausnahme 40,8 bis 43,5 Proc. Kohlenstoff und 5,6 bis 5,7 Proc. Wasserstoff. Die Zusammensetzung der Verbindungen der Oxycellulose-Cellulosereihe liegt gröfstentheils in denselben Grenzen. Das *Pectin des Johannisbeersaftes* enthält abweichend von den übrigen 47 Proc. Kohlenstoff, 5,8 Proc. Wasserstoff und 47,2 Proc. Sauerstoff; es hat die gleiche Zusammensetzung wie die typische Lignocellulose, die Jutefaser. Es verhält sich auch ähnlich wie diese gegen Chlor, beim Kochen mit Salzsäure, beim Färben mit Ferriferricyanid. Das Johannisbeerpectin ist also eine lösliche Lignocellulose, welche frei ist von den gewöhnlich in den Faserverbindungen dieser Classe vorhandenen Nebenproducten. Die Pectinstoffe und Pflanzenschleime scheinen die löslichen oder unbeständigen Uebergangsformen der Cellulosegruppe einschliefslich der Hemicellulosen und Oxycellulosen zu sein. *O. H.*

K. Andrlík. Darstellung des Pectins auf kaltem Wege [2]. — Frisch ausgelaugte oder schön gesäuerte Rübenschnitzel geben an salzsäure- oder schwefelsäurehaltiges Wasser schon in der Kälte Pectin ab, das ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 214,4$ bis 220^0 besitzt. Ein optisch inactives Pectin wird so nicht erhalten. Zur Darstellung des Pectins auf kaltem Wege werden ausgelaugte Rübenschnitzel mit dem gleichen Gewicht 8 proc. Salzsäure bei 20 bis 25° unter öfterem Schütteln 20 Stunden lang in Berührung gelassen, durch dünnstes Beuteltuch abgeseiht, klar filtrirt und das Filtrat mit gleichem Volumen 93 proc. Alkohol gefällt. Die gewonnene Gallerte wird abgeseiht, mit Alkohol übergossen, wieder abgeseiht und dies wiederholt, bis die Gallerte in eine abprefsbare Masse verwandelt ist. Der Prefsrückstand wird zur Entfernung von Farbstoff mit 50 proc. Alkohol verrieben, nach 24 Stunden abfiltrirt, mit starkem Alkohol übergossen und abgeprefst. Durch Auflösen in Wasser und Wiederholung der Alkoholfällung wird weitere Reinigung bewirkt. Je länger die Säure auf die Schnitzel

---

[1] Ber. 28, 2609—2611. — [2] Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. 19, 323—329; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 833; vgl. JB. f. 1894, S. 1147.

einwirkte, desto schwerer löst sich das Pectin in Wasser. Beim Trocknen wird es theilweise unlöslich. Verfasser kommt zu dem Resultat, dafs das nur zu wenigen hundertstel Procent im Diffusionssafte enthaltene Pectin ohne merklichen Einflufs auf die Polarisation ist. *O. H.*

A. Herzfeld. Bemerkung zu der Arbeit des Herrn Andrlík betreffs Darstellung des Pectins [1]). — Andrlík erwähnt, dafs Verfasser das Fremy'sche Pectin inactiv befunden habe. Dies berichtigt Verfasser dahin, dafs seine Beobachtung sich nur auf das im Pflanzensafte gelöste Pectin, nicht aber auf die unlöslichen Ablagerungen bezogen. Aus diesen, sowie direct aus Rüben erhielt er nur das active Parapectin Fremy's. Ein inactives stellte er aus dem Safte reifer Messinaer Apfelsinen dar. *O. H.*

C. R. Volmer. Ueber Vorkommen, Eigenschaften und Wirkungen der Caramelcomponenten des Rohrzuckers [2]). — Verfasser untersuchte die Caramelproducte, welche sich in Folge von Verwendung zuckerhaltigen Speisewassers im Dampfkessel und im Dampfrohr gebildet hatten. Dieselben bestanden aus *Caramelan*, *Caramelen*, *Caramelin* und einem kohligen Rückstand. Der sehr grofse Aschengehalt enthielt viel Eisenoxyd aus den Kesselwandungen und sehr viel Carbonate, welche sich beim Veraschen aus salzartigen Verbindungen des Caramels mit den Metalloxyden bilden. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dafs die beim Erhitzen aus Zucker unter Bildung von Caramel abgespaltenen Elemente des Wassers zusammen mit dem als Säure functionirenden Caramel auf das Eisen oxydirend wirken, wobei Eisenoxyd entsteht. Bei weiterem Erhitzen des Caramels mit Eisenoxyd wird dieses zu magnetischem Eisenoxyduloxyd reducirt. Dabei entsteht aus dem Caramel eine poröse, sehr leicht entzündliche Substanz. Durch die Gegenwart des Eisens wird die Caramelbildung beschleunigt. Gleiches gilt für die Beimengung von metallischem Kupfer zum Zucker; auch dabei tritt im weiteren Verlauf der Einwirkung die Oxydation des Caramels und die Reduction des Metalloxydes zu Oxydul sehr stark hervor. *O. H.*

H. Kiliani. Ueber Maltol [3]). — Dasselbe krystallisirt nach den Messungen von Osann monosymmetrisch mit prismatischem oder tafelförmigem Habitus. $a : b : c = 0{,}5902 : 1 : 0{,}3996$; $\measuredangle \beta = 70^{0}\, 33'\, 40''$. *O. H.*

---

[1]) Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. 19, 378; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 1056; vgl. vorsteh. Referat. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1895, S. 451—474; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 67—68. — [3]) Ber. 28, 34; vgl. JB. f. 1894, S. 1119, 1120.

Cellulose.

E. Schulze. Ueber die Cellulose[1]). — Die Abhandlung enthält eine historisch-kritische Uebersicht über die Entwickelung und den gegenwärtigen Zustand unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete. Zum Schlusse wird die Forderung ausgesprochen, dafs die zur quantitativen Bestimmung der Cellulose vorgeschlagenen Methoden unter Berücksichtigung der über die Beschaffenheit der Zellwandbestandtheile jetzt gewonnenen Kenntnisse einer erneuten Prüfung zu unterwerfen seien. *O. H.*

Clayton Beadle. Ueber Temperatursteigerungen von Cellulose bei der Aufnahme von Wasserdampf aus der Atmosphäre[2]). — Es wird eine Reihe von Versuchen beschrieben, aus denen hervorgeht, dafs Cellulose, die auf dem Wasserbade oder im Exsiccator getrocknet worden ist, sich mit Wasserdampf aus der Luft vereinigt, wobei eine beträchtliche Wärmemenge entwickelt wird. *Hz.*

C. F. Crofs, E. J. Bevan und C. Beadle. Beiträge zur Chemie der Cellulose[3]). — Die typische Cellulose[4]) zeigt manche Analogien mit den Salzen und unterscheidet sich in ihrem chemischen Verhalten wesentlich von der Stärke, so dafs sie nicht als eine Polyaldose oder ein Aldosan vom Stärketypus aufgefafst werden kann. Im Gegensatz zur Stärke leistet die Cellulose der Hydrolyse grofsen Widerstand, was namentlich auch aus der quantitativen Wiedergewinnung derselben aus ihren Xanthogenaten hervorgeht. Dieses regenerirte Cellulosehydrat von der Zusammensetzung $4\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$ ist übrigens reactionsfähiger als die ursprüngliche Cellulose und läfst sich leicht acetyliren. Man mischt es auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ mit 2 Mol. Zinkacetat in concentrirter wässeriger Lösung, dampft ein und trocknet bei 105°; durch Behandlung dieser Mischung mit Acetylchlorid bei 30° kann man ein *Cellulosetetracetat*, $C_6H_6O(OC_2H_3O)_4$, darstellen[5]). Dieses bleibt beim Eindunsten seiner Chloroformlösung auf einer Glasplatte als glänzende, farblose, zähe Haut zurück. Bei der Verseifung liefert es eine zusammenhängende Cellulosehaut, welche ebenso wenig wie die alkalische Flüssigkeit Fehling'sche Lösung reducirt. Wenn sonach die einfachste Celluloseformel $C_6H_6O(OH)_4$ und das letzte Sauerstoffatom als CO vorhanden ist, so kann man

---

[1]) Chemikerzeit. 19, 1465—1467. — [2]) Chem. News 71, 1—2. — [3]) Chem. Soc. J. 67, 433—451. — [4]) Darunter ist die Cellulose von gebleichter Baumwolle zu verstehen. — [5]) Vgl. JB. für 1893, S. 884.

die Cellulose nicht als Polyaldose formuliren. Unterwirft man angefeuchtete Cellulose elektrischen Strömen, so wirkt sie als Elektrolyt, indem das Metall der Anode angegriffen, in der Richtung des Stromes fortbewegt und in der Cellulose in gebundener Form abgelagert wird. Aehnliche elektrolytische Erscheinungen werden indessen auch bei anderen Stoffen, wie z. B. Seide, Wolle, Gelatine, Asbest beobachtet. Vorstehende Charakteristik bezieht sich auf typische (Baumwolle-) Cellulose. . Die ganze Cellulosegruppe kann aber folgendermafsen eingetheilt werden [1]): 1. in Cellulosen, welche der Hydrolyse widerstehen (hauptsächlich Fasercellulosen), 2. in leicht hydrolysirbare Cellulosen (hauptsächlich Zellcellulosen), Schulze's Hemicellulosen [2]). Die erste Gruppe zerfällt wieder in a) *Baumwollcellulose* mit 44,0 bis 44,5 Proc. Kohlenstoff und 50 Proc. Sauerstoff; sie liefert 0,1 bis 0,4 Proc. Furfurol, enthält keine activen Carbonylgruppen und wird aus der Xanthogenverbindung unverändert zurückgewonnen; b) *Holz- oder Jutecellulose* mit 43,0 bis 43,5 Proc. Kohlenstoff und 51 Proc. Sauerstoff, giebt 3 bis 5 Proc. Furfurol, enthält einige freie Carbonylgruppen und wird durch den Xanthogenatprocefs theilweise hydrolysirt; c) *Strohcellulose* enthält 41 bis 42 Proc. Kohlenstoff und 53 Proc. Sauerstoff; sie liefert 12 bis 15 Proc. Furfurol, hat sehr reactionsfähige Carbonylgruppen, färbt sich mit Anilinsalzen roth und wird durch den Xanthogenatprocefs beträchtlich hydrolysirt. *O. H.*

C. F. Crofs, E. J. Bevan und Claude Smith. Ueber die Frage nach dem Ursprung ungesättigter Verbindungen in der Pflanze [3]). — Die Verfasser ermittelten die Mengen von *Furfurol* und *flüchtiger Säure*, welche beim Kochen von *Gerstenstroh* mit Schwefelsäure verschiedener Concentration entstehen, mit folgenden Resultaten:

Concentration der Schwefelsäure in Procenten	10	15	20	30	40	50
Furfurol in Procenten des Strohes	2,0	2,0	4,4	10,1	11,5	11,0
Flüchtige Säure, als Essigsäure berechnet . .	1,7	1,9	3,1	4,3	6,3	14,3

Bis zur Concentration von etwa 20 Proc. wird ungefähr gleich viel Furfurol und Säure gebildet, anscheinend in gemeinsamer Reaction; bei concentrirterer Säure ist keine regelmäfsige Beziehung zwischen beiden Producten erkennbar. Mit Salzsäure gab dasselbe Stroh 12,4 Proc. Furfurol. Für analytische Zwecke ist Salzsäure anzuwenden; für die Darstellung von Furfurol wird aber 50proc.

[1]) Vgl. JB. f. 1893, S. 885; f. 1894, S. 1132. — [2]) JB. f. 1894, S. 1128 f. — [3]) Ber. 28, 1940—1945.

Schwefelsäure empfohlen, welche viel schneller wirkt. Ferner wurde eine Anzahl typischer Cellulosen mit 50 proc. Schwefelsäure destillirt, die Ausbeuten an Furfurol und flüchtigen Säuren bestimmt und von letzteren der durch Kaliumpermanganat oxydirbare Antheil als Ameisensäure, der Rest als Essigsäure angesehen. Resultate:

	Furfurol Procent	Essigsäure Procent	Ameisen-säure Procent
Schwedisches Filtrirpapier	0,3	2,7	17,2
Espartocellulose	12,4	3,2	16,6
Gebleichte Baumwolle	Spur	3,1	13,2
Rohe Baumwolle	—	5,0	9,4
Jutecellulose	5,2	4,9	22,7
Buchencellulose (Salpetersäureprocefs)	6,4	3,5	14,6

Eine einfache Beziehung zwischen Furfurol und Säuren besteht hier nicht; letztere müssen als Producte unabhängiger Zersetzungsreactionen angesehen werden[1]). — Bezüglich der chemischen und pflanzenphysiologischen Betrachtungen, welche die Verfasser an ihre Arbeit knüpfen, sei auf das Original verwiesen. *O. H.*

W. C. Hancock und O. W. Dahl. Die Chemie der Lignocellulosen. Ein neuer Typus[2]). — Der Stengel von *Aeschynomene aspera L.*, einer ostindischen, zu den Papilionaceen gehörenden Wasserpflanze, ist von markähnlicher Beschaffenheit. Das Holz ist derart verändert, dafs es als Schwimmer dient; 45 bis 50 ccm davon wiegen 1 g. Es findet ausgedehnte industrielle Verwendung, z. B. zur Fabrikation von Markhelmen. Obwohl dieses Holz aus echter Lignocellulose besteht, so unterscheidet es sich von anderen Lignocellulosen chemisch dadurch, dafs nur einzelne Theile des Gewebes die Reactionen mit Anilinsalzen sowie mit Phloroglucin und Salzsäure geben. Diese Reactionen sind aber nach Crofs und Bevan[3]) nicht für die Lignocellulose als solche charakteristisch, sondern für Begleitstoffe derselben. Die Anilinreaction rührt von einem aldehyd- oder chinonartigen Nebenbestandtheil her und die Phloroglucinreaction von den die Lignocellulosen meistens begleitenden Pentosanen. Die Lignocellulose von Aeschynomene aspera enthält kein Pentosan, giebt aber trotz-

[1]) Vgl. Stone u. Tollens, Ann. Chem. 249, 236; JB. f. 1888, S. 2309 f. — [2]) Ber. 28, 1558—1563; Chem. News 72, 16—18. — [3]) JB. f. 1883, S. 1393.

dem viel Furfurol, wodurch aufs Neue bewiesen wird, dafs auch andere Stoffe als Pentosane Furfurol bilden[1]). Die aschenfreie Substanz enthält 46,5 Proc. Kohlenstoff und 6,7 Proc. Wasserstoff. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge werden etwa 29 Proc. der Holzmasse gelöst; vom Rest werden weitere 17 Proc. durch Chlor in ein gelbes Chinonchlorid übergeführt, während ungefähr 54 Proc. Cellulose unangegriffen bleiben. Die ganze Holzsubstanz gab 11,6 Proc. Furfurol, wovon 3,6 Proc. auf den durch Natronlauge hydrolysirbaren Antheil, 8,0 Proc. auf den unlöslichen Rückstand treffen. Nach der Zeisel'schen Methode wurden in der Holzmasse 2,9 Proc. Methoxyl[2]) gefunden. Wie andere Lignocellulosen färbt sich das Holz von Aeschynomene mit gemischter Lösung von Eisenchlorid und Ferricyankalium intensiv blau; das fixirte Eisencyanid hat die Zusammensetzung $Fe_5(CN)_{12}$. *O. H.*

E. C. C. Baly und J. C. Chorley. Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf die Lignocellulosen[3]). — Nach den Untersuchungen von Crofs und Bevan[4]) sind die Lignocellulosen keine Gemische von Cellulose und „incrustirenden Substanzen", sondern ätherartige Verbindungen von Cellulose mit der „Nichtcellulose". Verdünnte Salpetersäure zerstört in den Lignocellulosen hauptsächlich den letzterwähnten Complex, während die Cellulose als unveränderter Rückstand abgetrennt wird[5]). Die Verfasser untersuchten die Producte, welche bei der Oxydation der Nichtcellulose entstehen, insbesondere die dabei auftretenden Gase. 9 g bei 100° getrocknetes Buchenholz wurden mit 35 ccm Salpetersäure von 9,64 Proc. vier Stunden lang im Wasserbade erwärmt, wobei sie 1156 ccm Gas lieferten. Die analytischen Methoden zur Untersuchung der gasförmigen Reactionsproducte und des Rückstandes sind im Original nachzusehen. Die Gase bestanden aus Volumprocenten:

N_2	N_2O	NO	NO_2	HCN	CO_2	CO
18,3	9,4	9,3	33,2	8,3	17,2	4,3.

Der Gesammtstickstoffgehalt der Gase betrug 0,77 g, der Kohlenstoffgehalt 0,184 g, während die angewandte Salpetersäure 0,75 g Stickstoff enthielt. Die Bildung von Blausäure zeigt, dafs vorübergehend eine Anlagerung von Salpetersäurestickstoff an Kohlenstoff stattfindet. Es wird ausgerechnet, dafs derjenige Theil der

---

[1]) Crofs, Bevan u. Beadle, JB. f. 1894, S. 1132. — [2]) Vgl. Benedikt und Bamberger, JB. f. 1890, S. 2185, 2555. — [3]) Ber. 28, 922—927, sowie Chem. News 71, 226—228. — [4]) JB. f. 1893, S. 885, sowie die Monographie *Cellulose*. Longmans, London 1895. — [5]) JB. f. 1891, S. 2812.

Salpetersäure, welcher einer vollständigen Desoxydation unterliegt, 20 Proc. vom angewandten Holz beträgt, und dafs 2,95 Proc. des Kohlenstoffs im Holz zu gasförmigen Producten oxydirt werden. Der Rückstand enthielt vom Gewicht des Holzes 48 Proc. an reiner Cellulose, 11,8 Proc. flüchtige, hauptsächlich aus Essigsäure bestehende und ganz als solche berechnete Säure, 3,84 Proc. Oxalsäure und 26,16 Proc. lösliche Abkömmlinge der Nichtcellulose. Der Celluloserückstand enthält Oxycellulosegruppen; denn er liefert bei der Destillation mit Salzsäure 4,5 Proc. Furfurol. Die Ausbeute an flüchtiger Säure schwankte zwischen 8 und 12 Proc.; Jute gab ebenfalls 12 Proc., Fichtenholz aber nur 3 bis 4 Proc. Die löslichen Nebenproducte bildeten einen gelben, gummiartigen Rückstand von saurem Charakter; mit Salzsäure gab er Furfurol. Die Verfasser kommen zu der Ansicht, dafs die Lignocellulose bestehe aus 4 Mol. Cellulose, $C_6H_{10}O_5$, 1 Mol. Pentosan[1]), $C_5H_{10}O_5$, und 1 Mol. $C_{19}H_{18}O_8$, worin eine Keto-R-hexengruppe, $C_6H_6O_3$, vorhanden sei. Unter Vernachlässigung des nur zu Stickstoffperoxyd oder Stickstoffoxyd reducirten Antheils der Salpetersäure erfolgt die Abgabe des Sauerstoffs aus dem Oxydationsmittel nach der Gleichung $6HNO_3 = 3H_2O + 2N_2 + N_2O + 14O$. Der Sauerstoff wirkt hauptsächlich auf die Ketohexengruppe, und diese liefert (unter Zuhülfenahme von „Methylrückständen“ aus anderen Gruppen) 2 Mol. Essigsäure, 1 Mol. Kohlendioxyd, 1 Mol. Kohlenoxyd und 1 Mol. Oxalsäure. Die Cellulose wird unverändert abgeschieden; das Pentosan und der Rückstand des Lignoncomplexes werden hydrolysirt und gelöst. *O. H.*

R. W. Tromp de Haas und B. Tollens. Ueber Oxycellulose[2]). — In den verschiedenen mit diesem Namen bezeichneten Stoffen ist stets ein Ueberschufs von Sauerstoff gegenüber den Kohlenhydraten beobachtet worden. Das Gewichtsverhältnifs von Wasserstoff zu Sauerstoff fanden Lindsey und Tollens[3]) wie 1:8,14, Flint und Tollens[4]) wie 1:8,53, Sacc[5]) wie 1:8,81, Porter 1:8,64, Crofs, Bevan und Beadle[6]) 1:9,85. Ja sogar Mulder's[7]) auf Cellulose gedeutete Analysen von verschiedenen, in der Kälte mit Salpetersäure behandelten Holzarten ergeben ein Verhältnifs von 1:8,43 bis 1:8,65, wenn man sie mit den jetzigen Atomgewichten umrechnet. Verfasser untersuchten aufs Neue die durch Behandlung von Fichtenholz mit Salpetersäure dargestellte

---

[1]) Die Formel ist die einer *Pentose*. — [2]) Ann. Chem. **286**, 296—300. — [3]) JB. f. 1892, S. 2149. — [4]) JB. f. 1892, S. 2475. — [5]) JB. f. 1849, S. 473. — [6]) JB. f. 1893, S. 885; f. 1894, S. 1132. — [7]) J. pr. Chem. **39**, 150.

Oxycellulose. Durch Aufschliefsen mit fast concentrirter Schwefelsäure gelang es ihnen nunmehr, krystallisirte *Dextrose* daraus herzustellen. Auch hinterliefs die erwähnte Oxycellulose, nach der Lange'schen Kalischmelzmethode [1]) behandelt, 20 Proc. Cellulose. Sie unterscheidet sich hierin von der Oxycellulose von Witz [2]) und Nastjukow [3]), die 50 bis 60 Proc. Cellulose enthielt, andererseits aber auch von der Oxycellulose von Crofs aus Stroh u. dergl., weil diese bei der Destillation mit Salzsäure 12,5 Proc. Furfurol lieferte, die Fichtenholzoxycellulose der Verfasser aber nur etwa 3 Proc. *O. H.*

B. Tollens. Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung [4]). — Verfasser ist der Ansicht von Crofs, Bevan und Beadle [5]) nicht entgegen, wonach diejenigen Celluloseabkömmlinge, welche zwar bei der Destillation mit Salzsäure erhebliche Mengen von Furfurol liefern, jedoch die rothe Pentosenreaction mit Phloroglucin und Salzsäure nicht geben, weder Pentosen noch Glucuronsäure sein können, sondern andere Oxydationsproducte der Cellulose sein sollen. Immerhin müssen diese Oxydationsproducte zu den Pentosen führen. Gluconsäure ist es nicht; denn sie giebt bei der Destillation mit Salzsäure kein Furfurol; möglicher Weise ist aber das *Glucoson* von E. Fischer [6]) betheiligt. *O. H.*

R. W. Tromp de Haas und B. Tollens. Untersuchung von Cocosnufsschalen [7]). — Die inneren harten Schalen der Cocosnüsse wurden fein pulverisirt, gereinigt und durch längeres Erwärmen mit 4 proc. Schwefelsäure aufgeschlossen. Aus der Lösung konnte *Xylose*, in Nadeln krystallisirt und mit allen ihren sonstigen Eigenschaften, abgeschieden werden. Mannose war nicht nachzuweisen. Das Ungelöste wurde durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure [8]) in Lösung gebracht, woraus nach Entfernung der Säure krystallisirte *Dextrose* erhalten wurde. Die Cocosnufsschalen schliefsen sich demnach in ihrer Zusammensetzung den Holzgeweben, welche neben Cellulose Pentosane enthalten, und nicht den harten Samenkörpern an, deren Hauptbestandtheil Mannan ist. *O. H.*

E. Winterstein. Zur Kenntnifs der in den Membranen einiger Kryptogamen enthaltenen Bestandtheile [9]). — Verfasser untersuchte die Cellulose 1. von Aspidium filix mas, 2. von Asplenium filix femina, 3. einiger Laubmoose aus der Familie Bryaceae.

---

[1]) JB. f. 1889, S. 2487. — [2]) JB. f. 1883, S. 1782. — [3]) Ber. 25, 911 Ref. — [4]) Ann. Chem. 286, 301—302. — [5]) JB. f. 1893, S. 885; f. 1894, S. 1132. — [6]) JB. f. 1889, S. 2031. — [7]) Ann. Chem. 286, 303—306. — [8]) Flechsig, JB. f. 1883, S. 1363. — [9]) Zeitschr. physiol. Chem. 21, 152—154.

Alle drei nach den Verfahren von W. Hoffmeister[1]) oder F. Hoppe-Seyler dargestellten Cellulosepräparate lösten sich in Kupferoxydammoniak, färbten sich mit Jod und Schwefelsäure blau und gaben bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure ein Gemenge von d-Glucose mit Mannose. *O. H.*

E. G. Love. Bemerkungen über das Färben der Cellulose[2]). — Die Abhandlung beschäftigt sich mit den Färbemethoden von Pflanzenfasern, hauptsächlich für mikroskopische Zwecke. Am besten bewährte sich einstündiges Beizen der Fasern in concentrirten Lösungen von Aluminiumacetat oder Kupferacetat und darauf folgendes ein- oder mehrstündiges Färben in alkoholischem Auszug von *Campecheholz* oder *Brasilienholz*. Für *Anilinfarben*, wovon viele brauchbar sind und *Fuchsin*, *Hofmann's Violett*, *Methylgrün* und *Pariser Violett* besonders empfohlen werden, wird folgendes Beizverfahren befolgt. Die Fasern werden eine Stunde lang in 10 proc. Gerbsäurelösung eingetaucht, ausgedrückt, eine halbe Stunde in 1 proc. Natriumstannatlösung gelegt, durch Wasser gezogen, das mit Schwefelsäure angesäuert ist, und in Wasser gewaschen. Dann werden sie 15 bis 30 Minuten in die wässerige oder alkoholische Farbstofflösung gelegt und zum Schlusse gut gewaschen. *O. H.*

A. Jockney. Verbesserungen in der Fabrikation oder Behandlung von Papier. Engl. Pat. Nr. 16947[3]). — Der Verfasser empfiehlt einen Zusatz von Borax oder Borsäure zur Papiermasse oder zum Leimen des Papiers, um dasselbe vor dem Verderben in heifsem oder feuchtem Klima zu schützen. *Op.*

Felix B. Ahrens. Die Sulfitlaugen der Cellulosefabriken[4]). — Verfasser stellte verschiedene Versuche zur Reinigung der Abwässer der Cellulosefabriken an. Die aus den Kochern kommenden Sulfitlaugen enthalten noch erhebliche Mengen von schwefliger Säure, welche man durch unvollständige Neutralisation mit Kalk ausfällt und als schwefligsauren Kalk in den Betrieb zurückführt. In diesem Niederschlag ist indessen auch viel organische Substanz enthalten. Durch Versuche mit wechselnden Kalkmengen wurde festgestellt, dafs im günstigsten Fall, nämlich bei Fällung der *kalten* Lauge mit 8 Proc. Kalk, ungefähr die Hälfte der organischen Stoffe ausgefällt wird. Bei der Reinigung mit Natriumaluminat und Kohlensäure wurden unbefriedigende Resultate erhalten. Bei der trockenen Destillation des Abdampfrückstandes

[1]) JB. f. 1886, S. 2102. — [2]) Pharm. J. 55, 290—291. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 902. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 41—44.

der mit Kalk gekochten Sulfitlauge entstand viel Schwefelwasserstoff; aus dem sauren Destillat, welches Essigsäure, Aceton, Mercaptan und ein widerlich riechendes schwefelhaltiges Oel enthielt, schied sich freier Schwefel ab. Die rückständige Kohle enthielt 33,6 Proc. Asche und 4,37 Proc. Schwefel. Osmotische Reinigungsversuche waren ohne Erfolg. Auch die Elektrolyse bewährte sich nicht. — Zum Schlusse wird ein Versuch mitgetheilt, welcher zu beweisen scheint, dafs die in Cellulosefabriken mitunter nothwendige abnorm lange Dauer des Kochprocesses durch den Gehalt der regenerirten Calciumdisulfitlaugen an gelösten organischen Stoffen verursacht wird, welche die schweflige Säure vorweg für sich in Anspruch nehmen und sie oxydiren, so dafs auf das Holz nur noch eine verdünnte Disulfitlauge einwirkt. *O. H.*

Carl Daniel Ekman in London. — Verfahren zur Gewinnung von Dextron aus den bei der Holzstoff- und Holzcellulosefabrikation sich bildenden Sulfitlaugen. D. R.-P. Nr. 81643[1]. — Die Sulfitlaugen werden auf ein specifisches Gewicht von 1,315 bei 85° eingedampft und mit wechselnden Mengen von Kalium-, Natrium-, Magnesium-, Ammoniumsulfat oder Kalium- und Natriumchlorid versetzt. Das ausgeschiedene *Dextron* wird abgeschöpft, durch Erwärmen von der anhaftenden Lauge befreit, getrocknet und gemahlen. Es ist ein dextrinartiges Product, welches in sauren und neutralen Flüssigkeiten leicht löslich ist; mit Natriumsulfit gelöst und mit Gelatine- und Leimlösung gemischt, findet es zum Beizen oder Schlichten von Textilfaserstoffen oder zum Leimen von Papier Anwendung. *Smdt.*

Alexander Kumpfmiller in Höchlingen und E. Schultgen in Iserlohn. Verfahren zum Eindicken von Sulfitcelluloseablaugen unter gleichzeitiger Wiedergewinnung der darin enthaltenen freien und gebundenen schwefligen Säure. D. R.-P. Nr. 81338[2]. — Die heifsen Kiesöfenröstgase werden in einem Rieselthurm mit der nicht neutralisirten Sulfitablauge in Berührung gebracht, wodurch die in letzterer an Kalk gebundene schweflige Säure freigemacht wird. Die ablaufende Lauge wird im Vacuum weiter verdampft, indem durch eingespritztes Kalkwasser die mit dem Brodem entweichende schweflige Säure gebunden wird. *Smdt.*

A. Kumpfmiller und E. Schultgen in Höcklingen bei Hemer i. W. D. R.-P. Nr. 83438. Gegenstromvacuumverdampfapparat zum Eindampfen von Sulfitcelluloseablaugen[3]. — Ein

---

[1]) Patentbl. 16, 502; Engl. Pat. Nr. 20036; Chem. Soc. Ind. J. 13, 1085. — [2]) Patentbl. 16, 493. — [3]) Daselbst, S. 841.

aufrecht stehender Hohlkörper ist im unteren Theile mit einer Heizvorrichtung und darüber mit einer gitter- oder cascadenförmig aufgebauten Füllung aus indifferentem Material versehen, auf welcher die aus der herabrieselnden Lauge unter dem Einflufs der Wärme und des Vacuums sich ausscheidenden Kalksalze sich absetzen. Es wird dadurch eine Verkrustung der Heizkörper vermieden. *Smdt.*

Carpenter und Schulze in Berlin. Verfahren zum Entsäuern der Kochlauge bei der Zellstofffabrikation nach Beendigung des Kochprocesses. D. R.-P. Nr. 78306 [1]). Zusatz zum Patent Nr. 71942 [2]). — Zur Zertheilung von Faserklumpen und zur Steigerung der Wirkung des Vacuums wird durch ein Rührgebläse comprimirte und erwärmte Luft in den Kochbrei getrieben, wobei gleichzeitig die Bildung solcher Verbindungen herbeigeführt wird, die sonst erst bei den Abwässern nach dem Verlassen des Kochers unter dem Einflufs der atmosphärischen Luft entstehen. *Smdt.*

V. Omelianski. Ueber die Gährung der Cellulose [3]). — Der *Bacillus amylobacter*, den man als CellulVoseferment betrachtet hat [4]), ist nur eine *Collectivgattung*, und man hat unter diesem Namen eine grofse Anzahl verschiedener Buttersäurefermente vereinigt, wovon übrigens keines reine Cellulose zersetzt. Verfasser isolirte den specifischen Mikroben auf folgende Weise. Eine Lösung von Kaliumphosphat, Magnesiumsulfat und Ammoniumsulfat wurde mit schwedischem Filtrirpapier, Kreide und einer Spur Newaschlamm versetzt und unter Luftabschlufs bei 30 bis 35° erhalten. Bald trat Gährung ein, in deren Verlauf das Papier allmählich verschwand. Durch öftere Wiederholung der Cultur erhält man einen an den Papierfasern hängenden, sehr dünnen und zarten *Bacillus* von 6 bis 7 μ Länge und 0,2 bis 0,3 μ Dicke. In runden Endanschwellungen bildet er runde Sporen von 1 μ Durchmesser. Um ihn rein zu erhalten, mufs man die Aussaat mehrmals 20 Minuten lang auf 90° erwärmen und unter Luftabschlufs Culturen auf gekochten Kartoffeln ziehen. *O. H.*

Douglas J. P. Berridge. Wirkung des Lichtes auf die löslichen Metalljodide in Gegenwart von Cellulose [5]). — Wenn man bei Ausschlufs von Kohlendioxyd und Anwesenheit von Sauerstoff Licht auf Jodkaliumlösung einwirken läfst, die mit einem Brei von reinem Filtrirpapier versetzt ist, so scheidet sie mehr

[1]) Patentbl. 16, 40. — [2]) Daselbst 15, 18. — [3]) Compt. rend. 121, 653—655. — [4]) Vgl. van Tieghem, JB. f. 1879, S. 1016; Hoppe-Seyler, JB. f. 1883, S. 1501; f. 1886, S. 1873; Tappeiner, JB. f. 1883, S. 1502, 1503. — [5]) Chem. News 72, 175—177.

Jod aus, als eine reine wässerige Lösung von Kaliumjodid. Die Versuchsflüssigkeiten wurden in zugeschmolzenen Glaskolben dem Lichte ausgesetzt; frisch mit Holzkohle geschmolzenes Jodkalium verändert sich in Lösung auch bei wochenlanger Belichtung nicht, käufliches scheidet ein wenig Jod aus. Auch bei Gegenwart von Cellulose ging die Jodausscheidung nicht über 1,12 Proc. der Menge hinaus, welche der vorhandene Sauerstoff nach der Gleichung $2KJ + H_2O + O = 2KOH + J_2$ hätte freimachen können. Die Menge des ausgeschiedenen Jodes wächst mit steigendem Cellulosezusatz. Ohne Cellulose wird die vom Licht veränderte Lösung alkalisch, mit Cellulose nicht. Da das Aetzkali der Reaction entgegenwirkt, indem es mit dem Jod Kaliumjodid und -jodat bildet, so beruht die Wirkung der Cellulose auf der Bindung des freien Kalis. Läfst man das Licht auf stärkehaltiges Papier einwirken, das mit Jodkaliumlösung getränkt ist, so färben sich die belichteten Stellen roth bis chokoladenbraun, werden aber blau, sowie man das Papier in Wasser taucht. Die braune Färbung rührt von der Bildung von Kaliumpolyjodid her, das durch viel Wasser in Kaliumjodid und Jod zersetzt wird. — Jodnatrium wird vom Licht schneller, aber ungefähr in gleichem Betrage zersetzt als Jodkalium. Bei den Jodiden von Baryum, Strontium und Calcium wächst die Lichtempfindlichkeit mit abnehmendem Atomgewicht. Zinkjodid wird leicht zersetzt. Cadmiumjodid ist das einzige unter den untersuchten Jodiden, welches stärkehaltiges Papier am Lichte auch ohne Mitwirkung von Wasser bläut. Es scheint also, dafs Cadmium kein Polyjodid giebt. *O. H.*

A. L. Stern. Beiträge zur Chemie der Cellulose. I. Celluloseschwefelsäure und die Producte ihrer Hydrolyse [1]). — Ueber den hauptsächlichsten Inhalt dieser Abhandlung wurde nach einer früheren Mittheilung schon im Vorjahre [2]) referirt. Nachzutragen ist noch, dafs das positive Drehungsvermögen der Cellulosedischwefelsäure, sowie sämmtlicher durch Hydrolyse daraus entstehenden schwefelsäureärmeren Säuren um so gröfser ausfällt, je höher die Temperatur und je länger die Einwirkungsdauer bei der Auflösung der Cellulose in Schwefelsäure waren [3]). Weder die ursprüngliche *Cellulosedischwefelsäure*, $C_6H_8O_3(SO_4H)_2$, noch die durch Hydrolyse daraus dargestellte *Cellulosemonoschwefelsäure*, $C_6H_9O_4 . SO_4H$, reduciren Fehling'sche Lösung, wohl aber die hydrolytischen Producte, welche weniger als 1 Mol. Schwefelsäure

[1]) Chem. Soc. J. 67, 74—90. — [2]) JB. f. 1894, S. 1132. — [3]) Vgl. Hönig und Schubert, JB. f. 1885, S. 1576.

auf 1 Mol. Cellulose enthalten. Von solchen wird noch eine *Säure*, $C_{18}H_{28}O_{13}(SO_4H)_2$, erwähnt, entstanden nach der Gleichung $3C_6H_8O_3(SO_4H)_2 + 4H_2O = C_{18}H_{28}O_{13}(SO_4H)_2 + 4H_2SO_4$. Das zweite Stadium der Hydrolyse wird folgendermafsen resumirt: Wenn man Cellulosemonoschwefelsäure mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so werden Celluloseschwefelsäuren mit geringerem Schwefelsäuregehalt gebildet. Gleichzeitig scheint ein Theil des complexen Moleküls zu Zucker hydrolysirt zu werden, ohne dafs dieser Stoff thatsächlich eliminirt wird. Aus den Endproducten kann man Glucose[1]) als Phenylglucosazon ausscheiden. Die im zweiten Stadium der Hydrolyse als Hauptproduct entstehende Säure, $C_{12}H_{19}O_9.SO_4H$, vermag nicht nur ein Salz mit *einem*, sondern auch ein solches mit *zwei* Aequivalenten Baryum zu bilden; es scheint somit, dafs eins der Hydroxylradicale saurer Natur ist. Hierdurch wird die frühere Angabe, wonach zwei verschiedene Säuren von gleicher Zusammensetzung entstehen sollten, modificirt. Merkwürdiger Weise führten Molekulargewichtsbestimmungen der Baryumsalze nach der kryoskopischen Methode zu sehr viel kleineren Zahlen, als den aufgestellten Formeln entsprächen. *O. H.*

Charles E. Munroe. Prüfung der Baumwolle für die Fabrikation von Schiefsbaumwolle[2]). — Die Untersuchung soll sich erstrecken auf das Aussehen, namentlich mechanische Verunreinigungen, Knoten, Samen u. dergl., dann auf den Geruch, den Wassergehalt, Petroleumätherextract, den durch kochende Natronlauge ausziehbaren Antheil, den Aschengehalt. Besonders wichtig aber ist die Bestimmung der Zeit, welche die ungereinigte oder mit Natronlauge ausgekochte Baumwolle braucht, um in Wasser unterzusinken, wenn sie trocken auf dessen Oberfläche gebracht wird. Diese Benetzungszeit ist für verschiedene Sorten roher und gereinigter Baumwolle aufserordentlich verschieden; sie soll nicht mehr als zwei Minuten betragen. Sich schwer benetzende und langsam oder gar nicht sinkende Baumwolle ist für die Fabrikation von Schiefsbaumwolle nicht verwendbar, weil sie aus dem Nitrirgemisch leicht an die Luft steigt und sich zersetzt. *O. H.*

J. E. Blomén. Ueber die Fabrikation von löslicher Nitrocellulose für Nitrogelatine und plastischen Dynamit[3]). — Die zur Darstellung von Sprenggelatine nothwendige Trinitrocellulose mufs

[1]) Vgl. Flechsig, JB. f. 1883, S. 1363; Lindsey und Tollens, JB. f. 1892, S. 2149. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 783—789. — [3]) Daselbst, S. 411—419; vgl. Field, JB. f. 1894, S. 1134.

von höheren und niedrigeren Nitrirungsproducten frei sein. Statt reiner Baumwolle kann man Baumwollabfall benutzen und ihn durch Waschen mit Natronlauge und heifsem Wasser reinigen. Das beste Nitrirungsgemisch besteht aus 40 Thln. Salpetersäure von 1,430 spec. Gew. und 60 Thln. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,835. Zwei Pfund Baumwolle werden mit 45 Pfund des Säuregemisches in einem Gefäfse gemischt, das mit Wasser von 70° umgeben ist. Nach 70 Minuten nimmt man die Baumwolle heraus, befreit sie in der Centrifuge von Säure, wäscht sie in fliefsendem, kaltem Wasser, dann mit Sodalösung und mahlt sie im Holländer zu feinem Brei. Hierauf wird die durch Absitzenlassen vom Wasser getrennte Nitrocellulose abgeprefst, bei 80° getrocknet und durch feine Siebe gerieben. Das feine Mehlpulver löst sich leicht in Nitroglycerin. 7 Proc. Nitrocellulose lösen sich in 93 Proc. Nitroglycerin zu einer durchsichtigen Gallerte; 3,5 Proc. geben dem Nitroglycerin Syrupconsistenz. Das Nitrirungsproduct enthält 20,5 bis 21,8 Proc. NO_3, was sehr nahe der Formel für Trinitrocellulose entspricht. *O. H.*

H. N. Warren. Nitrocellulosefilter[1]). — Dieselben werden mit Vortheil angewandt bei der Bestimmung von Phosphaten und ähnlichen Niederschlägen, welche der Reduction durch die Filterkohle ausgesetzt sind. Zu ihrer Herstellung taucht man reine mit Fluorwasserstoffsäure ausgezogene und gut getrocknete Filter einzeln fünf Minuten lang in eine Mischung gleicher Volume Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 und käuflichen Vitriolöls. Dann legt man sie auf eine Glastafel, wäscht sie gut aus und trocknet sie. Das Filter besteht nun aus Trinitrocellulose; es filtrirt schnell, hält feine Niederschläge gut zurück und verbrennt augenblicklich, ohne dafs Verlust durch umhergeschleuderte Substanz zu befürchten ist. Etwas langsamer verbrennen Filter aus Dinitrocellulose, die man mittelst einer Mischung von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure erhält. Doch dürfen diese nicht mit Aether zusammengebracht werden. Wenn man das Säuregemisch mit etwas Fluorwasserstoffsäure versetzt, kann man die Entkieselung der Filter mit der Nitrirung verbinden. *O. H.*

Mason Emory Leonard in Manchester, Grafschaft Ocean, Staat New Jersey, V. St. A. Nitroglycerinhaltiger Sprengstoff. D. R.-P. Nr. 80831[2]). — Der aus Nitroglycerin, Schiefsbaumwolle und Bärlappsamen bestehende Sprengstoff erhält, um ihn beständiger zu machen, einen Zusatz von Harnstoff. *Smdt.*

---

[1]) Chem. News 71, 165. — [2]) Patentbl. 16, 372.

Hudson Maxim in New York. Fulminathaltige Zündmasse. D. R.-P. Nr. 81805 [1]). — 75 bis 85 Thle. Knallquecksilber werden mit 25 bis 15 Thln. Sprenggelatine vermengt. Letztere erhält man durch Gelatiniren von 15 bis 25 Proc. Pyroxylin mit 85 bis 75 Proc. Nitroglycerin unter Zuhülfenahme von wieder zu verflüchtigendem Aceton. Das Präparat ist weniger empfindlich als Knallquecksilber und soll zur Entzündung von Lufttorpedos, Projectilen u. s. w. dienen. Die Empfindlichkeit läfst sich durch Beigabe von Nitrophenol, Nitrobenzol, Gummi oder dergleichen reguliren. *Smdt.*

Ernst Colby u. Co. in Zwickau i. S. Lichtempfindliches Collodiumpapier mit in Wasser dehnbarer Collodiumschicht. D. R.-P. Nr. 82760 [2]). — Dem Chlorsilbercollodium wird vor dem Auftragen auf Papier Kohlensäureäthylester beigemischt. Dadurch wird verhindert, dafs sich das Papier, wenn man dasselbe in Flüssigkeiten bringt, rollt. *Smdt.*

Robert Charles Schüpphaus in Brooklyn, V. St. A. Herstellung von Pyroxylincompositionen unter Anwendung von Säurederivaten aromatischer Amine. D. R.-P. Nr. 80776 [3]). — Das Verfahren bezweckt, in Pyroxylinmassen den Campher durch Säurederivate aromatischer Amine, z. B. Formanilid, o- und p-Acetphenetidin, o- und p-Acettoluid, Benzanilid, zu ersetzen. Diese Körper, von denen das aus rohem Toluidin herzustellende Gemisch von o- und p-Acettoluid am besten geeignet ist, lösen geschmolzen oder in alkoholischer Lösung Pyroxylin nicht. *Smdt.*

Adolf Wöscher. Die künstliche Seide [4]). — In einem Vortrage, gehalten in dem Hannoverschen Bezirksvereine der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie, berichtet der Verfasser über die Fabrikation und die Eigenschaften der unter dem Namen „künstliche Seide“ bekannten Cellulosepräparate. Zur Herstellung der künstlichen Seide giebt es fünf verschiedene Verfahren, nämlich diejenigen von Vivier, Chardonnet, Lehner, Cardaret und Langhans. Das Ausgangsmaterial bildet bei den ersten vier nitrirte Sulfit- oder Baumwollcellulose, während Langhans durch Behandlung von Cellulose mit Schwefelsäure zu einem geeigneten Grundstoff gelangen will. Während Chardonnet eine Auflösung von reiner Nitrocellulose in Alkoholäther spinnt, besteht die Seidenflüssigkeit Vivier's aus 70 Thln. Trinitrocellulose, 20 Thln. Fischleim, 10 Thln. Guttapercha, in Eisessig gelöst. Lehner vermischt eine Auflösung von gereinigten Seidenabfällen

[1]) Patentbl. 16, 570. — [2]) Daselbst, S. 705. — [3]) Daselbst, S. 431. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 61—66.

in concentrirter Essigsäure mit der von Nitrocellulose in einer Mischung von Holzgeist und Aether oder in Aetherschwefelsäure. Chardonnet coagulirt mit Wasser, Vivier benutzt hierzu eine Flüssigkeit, deren Zusammensetzung geheim gehalten wird; Lehner's Erstarrungsflüssigkeit besteht aus Terpentinöl, Chloroform oder Wachholderöl. Um die Spinnproducte weniger feuergefährlich zu machen, denitriren Chardonnet und Vivier die gebildete Faser bis zu einem gewissen Grade, z. B. mit Schwefelammonium, während Lehner seiner Seidenflüssigkeit ein verbrennungverhinderndes Salz, z. B. Natriumacetat, zufügt. — Sodann folgt eine genauere Beschreibung der Verfahren von Chardonnet und Cardaret, worauf hier nur verwiesen werden kann. Nach Silbermann ist die Chardonnet-Seide glänzend, biegsam und besitzt den eigenthümlichen Griff der abgekochten Seide; die Fäden von Vivier sind spröder, dabei aber von schillerndem Glanz. Naturseide und Chardonnet-Seide werden von Kalilauge leicht gelöst; Vivier-Seide widersteht kochender 40proc. Kalilauge, allerdings unter Verlust aller seidenartigen Merkmale. Bei aller Schönheit besitzt die Kunstseide den Hauptfehler der leichten Entzündlichkeit, bezw. Explosivität; auch ihre Herstellung und Verarbeitung sind höchst feuergefährlich. *O. H.*

Rudolf Langhans in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer verspinnbaren Masse aus Cellulose. D. R.-P. Nr. 82857 [1]. — Cellulose oder Holzstoff wird gereinigt und mit einem Gemisch concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäure bezw. mit den beiden Säuren nach einander behandelt, bis ein zäher Syrup entsteht, der zu Fäden ausgezogen wird. Zur Erhöhung der Haltbarkeit wird der Syrup mit den Aethyl- bezw. Glycerinestern der Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure oder mit den Alkoholen selbst behandelt. *Smdt.*

F. Lehner in Zürich. Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden aus nitrirter Cellulose. D. R.-P. Nr. 82555 [2]. — Schwefelsäurefeuchte reine Tri- und Tetranitrocellulose wird in Verbindung mit einem vulcanisirten, trocknenden Oel in einem der bekannten Lösungsmittel aufgelöst; die Lösung wird zu Fäden ausgezogen. Dieselben werden mit kochendem Wasser zum Zwecke der Auswaschung der Säure und des Lösungsmittels und zur Verharzung des vulcanisirten Oeles behandelt und mittelst Alkalisulfhydrat und eines Magnesiumsalzes, welchem eventuell noch ein Ammoniumsalz beizufügen ist, desoxydirt. *Smdt.*

---

[1]) Patentbl. 16, 746. — [2]) Daselbst, S. 698.

F. Hoppe-Seyler. Ueber Umwandlungen des Chitins[1]. — Die beim Schmelzen des *Chitins* mit Aetzkali vor sich gehende Umwandlung in *Chitosan* und Essigsäure und die Zerlegung des Chitosans durch Salzsäure in Glycosamin und Essigsäure entsprechen den von Schmiedeberg[2] über die Structur des Chitins ausgesprochenen Ansichten. Das Chitosan vermag mancherlei Verbindungen zu bilden, aus denen es meist durch Alkali wieder abgeschieden werden kann. Die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chitosan erhaltenen Körper sind von Chitin durchaus verschieden. *Ld.*

T. Araki. Ueber das Chitosan[3]. — Das aus dem Chitin durch Einwirkung von Aetzkali dargestellte *Chitosan* ist nach der Formel $C_7H_{13}NO_5$ zusammengesetzt, seine Bildung aus dem Chitin vollzieht sich nach der Gleichung $C_{18}H_{30}N_2O_{12} = C_{14}H_{26}N_2O_{10} + 2C_2H_4O_2$. Bei einer quantitativen Bestimmung wurden die von dieser Gleichung verlangten Mengen von Chitosan und Essigsäure thatsächlich gefunden. Die Lösung des Chitosans in verdünnter Essigsäure dreht links, die specifische Drehung ist $[\alpha]_D = -17{,}710^0$. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chitosan entsteht eine Substanz, welche sich dem Chitin ähnlich verhält. Concentrirte Salzsäure spaltet das Chitosan in Glycosamin und Essigsäure unter Wasseraufnahme. *Ld.*

E. Winterstein. Ueber die Spaltungsproducte der Pilzcellulose[4]. — In Fortsetzung seiner Untersuchungen[5] über diesen Gegenstand fand Verfasser, dafs auch Pilze aus anderen Familien, nämlich Botrytis cinerea und Polyporus officinalis, bei der Behandlung mit Oxydationsgemischen ein Cellulosepräparat liefern, das beim Erhitzen mit Salzsäure *chlorwasserstoffsaures Glucosamin* giebt. Zur Gewinnung des letzteren ist übrigens die vorherige Darstellung reiner Pilzcellulose nicht nothwendig; man kann die beim Kochen der entfetteten Pilze mit verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge bleibenden Rückstände unmittelbar verwenden. Die Rückstände von Champignon und Steinpilz gaben 20 Proc. salzsaures Glucosamin. Daneben entsteht Essigsäure. Wenn man Pilzcellulose mit Kalihydrat bei 180° schmilzt, so liefert sie wie das Chitin Essigsäure und *Chitosan*[6] (Gilson's *Mycosin*). Das Chitosan löst sich in höchst verdünnten Säuren

---

[1] Ber. 28, 82. — [2] JB. f. 1892, S. 2178. — [3] Zeitschr. physiol. Chem. 20, 498—510. — [4] Ber. 28, 167—169; ausführlich Zeitschr. physiol. Chem. 21, 134—147; auch Ber. d. deutschen botan. Ges. 13, 65—70; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 962. — [5] JB. f. 1894, S. 1129, 1131. — [6] Hoppe-Seyler, JB. f. 1894, S. 1131; vgl. auch vorstehende Referate.

und wird durch concentrirte Säuren wie durch Alkalien gefällt. Die Pilzmembranen enthalten mithin einen mit *Chitin* entweder übereinstimmenden oder demselben sehr nahestehenden Stoff. Die Polyporusarten hinterlassen abweichend von den Agaricinen bei der Kalischmelze neben Chitosan noch ein in verdünnter Salzsäure unlösliches *Glucoseanhydrid*. Bei der Hydrolyse der Pilzcellulosen aus Agaricus campestris und Boletus edulis entsteht aber ebenfalls Traubenzucker. Man mufs also schliefsen, dafs die Cellulose dieser Pilze neben Chitin noch einen anderen Bestandtheil (Hemicellulose?) enthält, der bei der Kalischmelze zerstört wird. *O. H.*

E. Gilson. Das Chitin und die Membranen der Pilzzellen [1]. — Gegenüber den Mittheilungen Winterstein's [2]) nimmt Verfasser für sich die *Priorität* in Anspruch 1. für die Entdeckung eines chitinähnlichen Stoffes in der Pilzmembran, welcher mit Salzsäure chlorwasserstoffsaures Glucosamin liefert; 2. für die Entdeckung und Analyse des Mycosins, das beim Schmelzen von Chitin oder Pilzmembranen mit Aetzkali entsteht. Verfasser hat jetzt noch die Membranen von neun weiteren Pilzarten untersucht und niemals Cellulose darin gefunden, sondern stets den chitinähnlichen Stoff und daneben Kohlenhydrate, letztere besonders reichlich in den harten Pilzen, wie Polyporus. *O. H.*

E. Winterstein. Erwiderung [3]. — Unter Hinweis auf seine Mittheilungen aus den Jahren 1893 [4]) und 1894 [5]) stellt der Verfasser fest, dafs er *vor* Gilson den Stickstoffgehalt der Pilzmembran entdeckt und jedenfalls *unabhängig* von Gilson das Glucosamin als Spaltungsproduct der Membransubstanz aufgefunden habe. Dagegen erkennt er — wie schon früher [6]) — bereitwillig die Priorität Gilson's bezüglich der Entdeckung des Mycosins an. *O. H.*

E. Gilson. Ueber das Vorkommen von Chitin in der Zellmembran der Pilze [7]. — In folgenden Pilzen wurde *Chitin* nachgewiesen: Agaricus campestris, Amanita muscaria, Cantharellus cebarius, Hypholoma fasciculare, Polyporus officinalis, Polyporus fumosus, Russula, Boletus, Tricholona, Bovista, Claviceps purpurea. In diesen Pilzen findet sich keine Cellulose, in ihnen fungirt also das Chitin als Skelettsubstanz. *Ld.*

---

[1]) Ber. 28, 821—822. — [2]) JB. f. 1894, S. 1129, 1131. — [3]) Ber. 28, 1872—1874. — [4]) Ber. d. deutschen botan. Ges. 11, 441—445; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 756. — [5]) JB. f. 1894, S. 1131. — [6]) Siehe die vorangehenden Referate. — [7]) Compt. rend. 120, 1000—1002.

Amine.

M. Berthelot. Untersuchungen über die Thermochemie der organischen Stickstoffverbindungen [1]). — Der Verfasser discutirt an der Hand des gegenwärtig vorliegenden Zahlenmaterials die Wärmetönungen, welche folgende Bildungsweisen stickstoffhaltiger Verbindungen begleiten: 1. Die Bildung der einfachen Säureamide durch Abspaltung von Wasser aus den Ammoniumsalzen oder aus Säure und Ammoniak. 2. Die Bildung der Nitrile aus den Ammoniumsalzen. 3. Die Bildung der fetten und aromatischen Amine aus den Alkoholen bezw. Phenolen, oder aus den Kohlenwasserstoffen und Ammoniak, sowie die Neutralisation der Amine. 4. Die Entstehung der Anilide aus den Säuren und Anilin. 5. Den Uebergang der Hydroxysäuren in Amine oder Amide unter Ersatz des alkoholischen oder des sauren Hydroxyles durch NH_2. 6. Die Bildung der Nitroverbindungen aus Kohlenwasserstoffen und Salpetersäure, sowie ihre Reduction mit Wasserstoff; desgleichen die Reduction der Nitrile und Amide zu Alkylaminen, die Bildung von Hydroxylamin aus Nitromethan oder Nitroäthan und die Bildung von Phenylhydrazin aus Benzol, Phenol oder Anilin. 7. Endlich werden noch die Unterschiede zwischen den Bildungswärmen isomerer Stickstoffverbindungen, wie z. B. Dimethylamin und Aethylamin, Methylanilin, Benzylamin und Toluidine, Nitroäthan und Glycocoll, sowie die Wärmetönungen bei der Polymerisation besprochen. Da diese thermochemischen Erörterungen nur im Zusammenhang mit den Zahlenwerthen gewürdigt werden können, mufs für eingehenderes Studium des hier kurz verzeichneten Inhaltes auf das Original verwiesen werden. *O. H.*

R. N. de Haas. Ueber die unvollständige Oxydation einiger secundärer und tertiärer Amine [2]). — Verfasser unterwarf verschiedene secundäre und tertiäre Amine der unvollständigen Oxydation mit so viel Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium in verdünnter Lösung, dafs auf 1 Mol. secundäres Amin 1 Atom Oxydationssauerstoff, auf 1 Mol. tertiäres Amin 1 oder 2 Atome Sauerstoff trafen. Die Oxydation mit Chamäleonlösung erfolgte bei gewöhnlicher Temperatur, die mit rothem Blutlaugensalz bei 30 bis 40°. Abgesehen von unverändertem Ausgangsmaterial lieferten die secundären Amine bei der Oxydation primäre, die

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 6, 232—296. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 166—184.

tertiären primäre und secundäre Amine; Ammoniak [1]) wurde höchstens in Spuren, freier Stickstoff überhaupt nicht gebildet. Mit Ausnahme eines Falles war die Stickstoffmenge in den Reactionsproducten die nämliche wie vor der Oxydation. Verfasser drückt die Reactionen durch folgende Gleichungen [2]) aus:

$$NHR_2 + O = x\,NH_2R + (1 - x)\,NHR_2 + \cdots$$
$$NR_3 + O = x_1\,NH_2R + y_1\,NHR_2 + (1 - x_1 - y_1)\,NR_3 + \cdots$$
$$NR_3 + 2\,O = x_2\,NH_2R + y_2\,NHR_2 + (1 - x_2 - y_2)\,NR_3 + \cdots$$

Es wurde versucht, die Werthe der Unbekannten x, y, z zu ermitteln, was bei den secundären Aminen auch ziemlich gut, bei den tertiären wegen der Unvollkommenheit der Trennungsmethoden [3]) jedoch nur schlecht gelang. Mit den secundären Aminen wurden folgende Resultate erhalten:

Amine	Von 100 Mol. sec. Amin sind primär geworden:	
	mit Kaliumpermanganat	mit Ferricyankalium
Dimethylamin	69,3	34,5
Diäthylamin	63,6	44,5
Dipropylamin	65,6	59,6
Diisobutylamin	63,8	31,1
Diamylamin	75,4	37,0
Dibenzylamin	74,7	29,6

Aus der Tabelle ersieht man, dafs durch Chamäleon von den ersten vier secundären Aminen ungefähr zwei Drittel, von den letzten zwei drei Viertel zu primären oxydirt wurden. Die Unregelmäfsigkeit der Resultate mit Ferricyankalium hat ihren Grund vermuthlich in der viel längeren Dauer (ein bis zwei Tage) der Oxydation. Die Amine schwimmen oben auf, während die an der Berührungsfläche entstehenden Aldehyde und Säuren sich auflösen und weiter oxydirt werden. *Trimethylamin* blieb mit 1 Atom Sauerstoff in Form von Chamäleonlösung etwa zur Hälfte unverändert, während ungefähr 30 Proc. in primäres und 20 in secundäres Amin übergingen. Bei *Triäthyl-* und *Tripropylamin* ist die

[1]) Vgl. JB. f. 1863, S. 327; f. 1866, S. 281, 414; f. 1875, S. 655; van Romburgh, JB. f. 1889, S. 915; Holleman, JB. f. 1894, S. 1149. — [2]) Dieselben geben über das Schicksal des Sauerstoffs und über die Herkunft des zur Bildung der primären und secundären Amine erforderlichen Wasserstoffs keine Auskunft. — [3]) Benutzt wurde die Methode von Hinsberg, JB. f. 1890, S. 1760.

Annäherung an dieses Verhältnifs geringer. Mit 2 At. Sauerstoff als Permanganat blieben von Triäthylamin 3,5 Proc. unverändert, 16,7 gingen in primäres und 79,8 in secundäres Amin über. Tripropylamin gab 45 Proc. primäres, 25 secundäres und 30 Proc. tertiäres Amin. *O. H.*

Louis Henry. Untersuchungen über die Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom. VIII. Ueber die Alkylabkömmlinge des Methylenimins [1]). — Der vorliegenden ausführlichen Mittheilung sind zur Ergänzung eines früheren Referates [2]) noch folgende Angaben zu entnehmen. Die primären aliphatischen Alkylamine verbinden sich mit Methylaldehyd unmittelbar zu Alkylaminomethylalkoholen $RHN.CH_2OH$. Durch festes Aetzkali werden diese Verbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entziehung von Wasser in die entsprechenden Alkylmethylenimine $RN:CH_2$ übergeführt. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Methylenimine haben den basischen Charakter des Ammoniaks behalten; sie vereinigen sich direct mit Säuren und mit Alkylhalogeniden. Jedoch werden sie beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Methylaldehyd und Alkylamine zerlegt. Bezüglich der Leichtigkeit der Hydrolyse stehen die Imine =C=N zwischen den Aminen ≡C–N, welche gar nicht, und den Nitrilen –C≡N, welche nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Basen gespalten werden. — Das *Aethylmethylenimin*, $C_2H_5.N:CH_2$, wurde zuerst von Kolotow [3]) dargestellt; in Beilstein's Handbuch [4]) wird ihm mit Unrecht die verdoppelte Molekularformel beigelegt, da es, wie seine Homologen, eine der einfachen Formel entsprechende Dampfdichte besitzt. *Isobutyl-* und *Isoamylmethylenimin* sind unter gewöhnlichem Druck nicht destillirbar. — *Benzylmethylenimin*, $C_7H_7.N:CH_2$, krystallisirt aus Aether in harten, kurzen Nadeln oder Säulchen; es schmilzt bei 43°, siedet unzersetzt bei 245°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das unmittelbare Einwirkungsproduct von Benzylamin auf eine wässerige Lösung von Methylaldehyd ist der *Benzylaminomethylalkohol*, $C_7H_7.NH.CH_2OH$, eine dicke, schleimige Flüssigkeit, welche schon beim Trocknen über Schwefelsäure unter Wasserverlust allmählich in krystallinisches Benzylmethylenimin übergeht. — Von den Betrachtungen über die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen sei hervorgehoben, dafs die Siedepunktsdifferenz zwischen

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 29, 23–38. — [2]) JB. f. 1893, S. 914; die Verbindungen heifsen dort Methylen*amine*. — [3]) JB. f. 1885, S. 1292. — [4]) Beilstein, 3. Aufl., I, S. 1151.

Methyl-, Aethyl- und Propylmethylenimin für den Zuwachs von CH_2 nicht weniger als 41° beträgt. Die zuerst entstehenden Aminomethylalkohole haben bei 11,6° folgende specifische Gewichte: *Methylaminomethylalkohol* 0,9524, *Aethylaminomethylalkohol* 0,9091 und *Propylaminomethylalkohol* 0,8993. *O. H.*

H. van Erp. Ueber die aliphatischen Nitramine [1]). — Die Abhandlung enthält zunächst eine Uebersicht über die bis jetzt untersuchten Nitramine und Nitramide nach den Methoden, welche zu ihrer Darstellung dienen, und nach ihrem Verhalten zu verschiedenen Reagentien [2]). In dem experimentellen Theile sind folgende neue Verbindungen beschrieben oder neue Eigenschaften bekannter Verbindungen mitgetheilt: I. *Butylverbindungen*. *n-Butyronitril*, $C_3H_7.CN$, siedet unter 750,3 mm Druck bei 116,3 bis 117° und hat bei 15° das spec. Gew. 0,796. Das durch Reduction mit Natrium und Alkohol daraus dargestellte *n-Butylamin* siedet unter 754,5 mm Druck bei 76 bis 77° und hat bei 15° das spec. Gew. 0,742. *Secundärbutylamin* siedet unter 762,5 mm Druck bei 62,3 bis 62,5° und hat das spec. Gew. 0,7285 bei 15°. *Isobutylamin*, Siedep. 66,2 bis 66,7° unter 749,5 mm; spec. Gew. 0,7345 bei 15°. *Tertiärbutylamin* siedet unter 754,5 mm Druck bei 43,8° und hat bei 15° das spec. Gew. 0,698; es wurde aus dem Amid der Trimethylessigsäure mit Brom und Kalilauge bereitet. *Symmetrischer Ditertiärbutylharnstoff* [3]) ist ein mikrokrystallinisches Pulver, sublimirt bei 250°, ohne zu schmelzen, löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. — *Uräthane: n-Butylcarbaminsäuremethylester*, $C_4H_9.NH.CO.OCH_3$, wurde durch Reaction von Chlorameisensäuremethylester auf eine wässerige Lösung von Butylamin und Aetzkali bei 0° bereitet; er ist eine dicke, schwach riechende Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt, dann bei —18,5 bis — 17,5° schmilzt, unter 15 mm Druck bei 92° siedet und bei 15° das spec. Gew. 0,974 besitzt. Der *Aethylester*, $C_4H_9.NH.COOC_2H_5$, duftet angenehm nach Aepfeln, schmilzt bei — 22,5 bis — 21,5°, siedet unter 15 mm Druck bei 100° und hat das spec. Gew. $d_{15} = 0,951$. *Secundärbutylcarbaminsäuremethylester* duftet nur wenig, bildet bei — 70° eine Gallerte, ohne zu krystallisiren, siedet unter 16 mm Druck bei 83° und hat die Dichte $d_{15} = 0,972$. Der *Aethylester* von sehr schwachem, angenehmem Geruch schmilzt

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 1—55. — [2]) Vgl. JB. f. 1883, S. 470, 636, 704; f. 1884, S. 501, 700, 1308, 1326; f. 1885, S. 853, 1313; f. 1886, S. 1534; f. 1887, S. 676, 861, 902, 1529, 1601, 1782; f. 1888, S. 765, 1131, 1686; f. 1889, S. 609, 906; f. 1890, S. 928; f. 1892, S. 2061; f. 1893, S. 1910, f. 1894, S. 1149, 1160 ff. — [3]) Vgl. JB. f. 1879, S. 490.

bei — 14 bis — 13°, siedet unter 15 mm Druck bei 89,8° und hat das spec. Gew. d_{15} = 0,9495. *Isobutylamincarbaminsäuremethylester* ist eine farblose, dicke, angenehm duftende Flüssigkeit, welche in der Kälte zu einer porcellanähnlichen Masse erstarrt, dann bei — 23,5 bis — 21° schmilzt, unter 18 mm Druck bei 89° siedet und bei 15° das spec. Gew. 0,9695 besitzt. Der *Aethylester* duftet schwach, krystallisirte in der Kälte nicht, siedet unter 17 mm bei 96° und hat die Dichte d_{15} = 0,9465. *Tertiärbutylcarbaminsäuremethylester* ist bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch, duftet pfefferminzähnlich, schmilzt bei 26,8 bis 27,3°, siedet unter 17 mm Druck bei 63,3; spec. Gew. 0,966 bei 15° in flüssigem Zustande. Der *Aethylester* duftet aromatisch und an Minze erinnernd, schmilzt bei 20,5 bis 22°, siedet unter 16 mm Druck bei 72° und hat als Flüssigkeit das spec. Gew. d_{15} = 0,943. — Die *Nitrouräthane* wurden durch Eintragen der Carbaminsäureester in das mehrfache Gewicht abgekühlter wasserfreier Salpetersäure[1]) dargestellt. *n-Butylnitrocarbaminsäuremethylester*, $C_4H_9(NO_2)N.CO_2CH_3$, ist eine fast farblose, schwach aromatisch duftende Flüssigkeit; d_{15} = 1,149, Schmelzp. — 35,2 bis — 34,2°. Der *Aethylester* krystallisirt bei — 70° nicht; d_{15} = 1,1055. *Secundärbutylnitrocarbaminsäuremethylester* mufs zur Vermeidung von Oxydation besonders vorsichtig bei — 18° dargestellt werden. Schwach gelbliche, angenehm ätherisch duftende Flüssigkeit, nicht krystallisirend; d_{15} = 1,1355. Der *Aethylester* verhält sich ähnlich und hat das spec. Gew. d_{15} = 1,094. *Isobutylnitrocarbaminsäuremethylester* ist eine bewegliche, kaum gefärbte, angenehm aromatisch duftende Flüssigkeit; d_{15} = 1,144; Schmelzp. + 2°. Der *Aethylester* wurde bei — 75° nicht fest; d_{15} = 1,101. Die Tertiärbutylcarbaminsäureester liefsen sich nicht nitriren. — Zur Darstellung der *Nitramine* wurden die Nitrouräthane in absolut ätherischer Lösung mit trockenem Ammoniakgas behandelt und die ausfallenden Niederschläge, Ammoniakverbindungen der Nitramine, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. *n-Butylnitramin*, $C_4H_9.NH.NO_2$, ist eine dickliche, farblose und fast geruchlose Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,0665 bei 15°; in der Kälte wird es leicht fest und schmilzt dann bei — 0,5 bis + 0,5°. In Wasser löst es sich schwer, in organischen Lösungsmitteln leicht. Es reagirt sauer und löst sich leicht in wässerigen Lösungen der Alkalien und ihrer kohlensauren Salze. Das *Ammoniumsalz* bildet glänzende, weifse Schüppchen. Das *Kaliumsalz*, $K.C_4H_9N_2O_2$, wird aus alkoholischer Lösung

[1]) Valentiner, JB. f. 1892, S. 2695.

durch Aether in dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen gefällt welche etwas hygroskopisch sind und beim Erhitzen im Capillarrohre auf 240° sich nicht verändern. In Alkohol löst es sich schwer, in Wasser leicht mit alkalischer Reaction. Das *Baryumsalz*, $Ba(C_4H_9N_2O_2)_2 + H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden Blättchen; durch Alkohol wird es aus wässeriger Lösung in feinen Nadeln gefällt. Das *Silbersalz*, $AgC_4H_9N_2O_2$, ist ein weifser Niederschlag, der aus kochendem Wasser in kurzen, dicken, doppeltbrechenden Säulchen krystallisirt. *α-Methylbutylnitramin*, $CH_3(C_4H_9)N.NO_2$, aus dem Kaliumsalz mit Methyljodid bereitet, ist eine fast farblose, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,031 bei 15° und dem Siedep. 107,7° unter 15 mm Druck; bei —30° wird es nicht fest. Aus dem Silbersalz entsteht eine isomere *β-Verbindung*, wahrscheinlich $C_4H_9.N_2O.OCH_3$, als farblose, stechend riechende, unter 22 mm Druck zwischen 75 und 88° destillirende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9865 bei 15°. *Secundärbutylnitramin* ist eine fast farblose, schwach fettartig riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,066 bei 15° und dem Schmelzp. —34,5 bis —33°. Sein *Ammoniumsalz* ist ein Krystallpulver, *Kalium-* und *Natriumsalz* konnten nicht krystallisirt erhalten werden. Das *Silbersalz*, $Ag.C_4H_9N_2O_2$, ist ein gelatinöser, weifser Niederschlag und krystallisirt aus heifsem Wasser in verzweigten Nadeln. Das *Baryumsalz*, $Ba(C_4H_9N_2O_2)_2$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in feinen Nadelbüscheln. *Isobutylnitramin* bildet eine weifse Krystallmasse von sehr schwachem Fettgeruch und dem ungefähren spec. Gew. 1,142 bei 15°. Es schmilzt bei 32,2°. Das *Ammoniumsalz* bildet blendend weifse Schuppen; das *Kaliumsalz*, $K.C_4H_9N_2O_2 + H_2O$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen oder dünnen Prismen, welche an feuchter Luft zerfliefsen, an tockener ihr Krystallwasser verlieren und sich dann bei 245° zersetzen, ohne zu schmelzen. Das *Silbersalz*, $Ag.C_4H_9N_2O_2$, ist ein weifser Niederschlag und krystallisirt aus siedendem Wasser in doppeltbrechenden sechsseitigen Blättchen. *α-Methylisobutylnitramin*, $CH_3(C_4H_9)N.NO_2$, aus dem Kaliumsalz mit Methyljodid dargestellt, bildet farblose Kryställchen von starkem, angenehmem, pfefferminzähnlichem Duft. Es schmilzt bei 22,4°, siedet unter 17 mm Druck bei 104 bis 104,2°, löst sich leicht in Alkohol und Aether und fast nicht in Wasser. Die *β-Methylverbindung*, $C_4H_9.N_2O.OCH_3$, aus dem Silbersalz bereitet, ist eine stechend riechende Flüssigkeit, wird bei —20° nicht fest und siedet unter 17 mm Druck zwischen 63 und 66°. — II. *n-Hexylverbindungen*. *n-Hexylamin* wurde nach A. W. Hof-

mann[1]) aus Oenanthylsäure dargestellt. Das Amin löst sich nicht nach allen Verhältnissen in Wasser. Mit 2,4-Dinitrobrombenzol in alkoholischer Lösung giebt es *2,4-Dinitrohexylanilin*, $(NO_2)_2 : C_6H_3 . NH . C_6H_{13}$, in Form von langen, dünnen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 38,2 bis 39,2°. Diese Verbindung löst sich sehr leicht in Aether und Chloroform, leicht in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Petroleumäther. Durch Mischung heifser alkoholischer Lösungen von Hexylamin und Picrylchlorid wurde *2,4,6-Trinitrohexylanilin* oder *Hexylpicramid*, $(NO_2)_3 : C_6H_2 . NH . C_6H_{13}$, erhalten. Dieses scheidet sich aus Alkohol in mikrokrystallinischen Flocken aus; beim Verdunsten seiner Schwefelkohlenstofflösung bleibt es in grofsen, gelben, stark doppeltbrechenden asymmetrischen Krystallen zurück. Es schmilzt bei 70 bis 70,5°, löst sich schwer in Aether und Petroleumäther, leicht in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und sehr leicht in Chloroform. *n-Hexylcarbaminsäureäthylester*, $C_6H_{13} . NH . CO_2C_2H_5$, ist eine dicke, farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,915 bei 15°; sie wird in der Kälte fest, schmilzt bei — 6,7° und siedet bei 232 bis 234°. *Hexylnitrocarbaminsäureäthylester*, $C_6H_{13} . N(NO_2) . CO_2C_2H_5$, ist eine fast farblose, angenehm riechende, bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,062 bei 15°; bei — 60° wird er fest, schmilzt zwischen — 45 und — 40°, läfst sich auch im leeren Raum für sich nicht unzersetzt destilliren, wohl aber im Dampfstrome. *n-Hexylnitramin*, $C_6H_{13} . NH . NO_2$, ist eine fast farblose, schwach fettähnlich riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,014 bei 15°. In der Kälte erstarrt es und schmilzt dann bei 5,5 bis 6,5°; mit Wasserdampf läfst es sich leicht destilliren und löst sich sehr wenig in Wasser auf, dem es gleichwohl saure Reaction ertheilt. Sein *Ammoniumsalz*, $NH_4 . C_6H_{13}N_2O_2$, bildet fettig anzufühlende, weifse, in Wasser mit alkalischer Reaction sehr leicht lösliche Schuppen. Das *Kaliumsalz*, $K . C_6H_{13}N_2O_2$, bildet feine weifse Nadeln oder perlmutterglänzende Schuppen und fängt bei 230° an zu schmelzen. Das *Silbersalz*, $Ag . C_6H_{13}N_2O_2$, ist ein gelatinöser Niederschlag und kann aus kochendem Alkohol, worin es sehr wenig löslich ist, in Krystallschüppchen erhalten werden. Durch fünfstündiges Kochen des Hexylnitramins mit 2 proc. Schwefelsäure wird es zersetzt unter Bildung von Stickstoffoxydul, eines *Hexylens*, wahrscheinlich $C_4H_9 . CH : CH_2$ (Siedep. 67,5 bis 68,5° unter 758 mm Druck; spec. Gew. 0,683 bei 15°), von *Hexanol-1* (Siedep. 156 bis 158°, $d_{15} = 0,820$) und wahrscheinlich *Hexanol-2*

[1]) JB. f. 1882, S. 470; f. 1883, S. 862; vgl. auch JB. f. 1886, S. 853.

(Siedep. 140 bis 142° unter 766 mm Druck; $d_{15} = 0{,}819$), endlich *Hexyläther*, $(C_6H_{13})_2O$, vom Siedep. 218 bis 221° unter 761 mm. — III. *Einwirkung von Alkalilauge auf einige Nitramine.* Hexylnitramin, ferner Methyl-, Aethyl- und Propylnitramin werden durch kochende Kalilauge nicht zersetzt. Anders verhalten sich bei gleicher Behandlung manche neutrale Nitramine. Dimethylnitramin wird unter Bildung von salpetriger Säure, Ameisensäure, Methylamin, wenig Dimethylamin und Spuren von Methylalkohol zersetzt. Dagegen wirkt die Kalilauge auf Diäthyl- und Dipropylnitramin nicht merklich ein, während Methylbutylnitramin langsam und unvollständig in Butylamin und die genannten Säuren, sowie etwas Methylalkohol zerlegt wird. Es scheint sonach, dafs nur die methylhaltigen Nitramine von der Zersetzung betroffen werden, etwa nach der Gleichung: $CH_3RNNO_2 + KOH = RNH_2 + KNO_2 + CH_2O$. Der entstehende Methylaldehyd würde dann weiter durch das Alkali in Ameisensäure und Methylalkohol umgewandelt. *O. H.*

A. P. N. Franchimont und H. van Erp. Beitrag zur Kenntnifs der Nitramine [1]. — Behufs näherer Untersuchung des verschiedenen Verhaltens der Dialkylnitramine gegen kochende Kalilauge [2] wurden noch einige weitere Verbindungen aus dieser Classe dargestellt. Das *Methylbutylnitramin* wurde nunmehr auch durch Reaction von n-Butyljodid auf das Kaliumsalz des Methylnitramins bereitet und mit dem Product aus Methyljodid und Butylnitraminkalium identisch befunden. Es zersetzt sich vollständig nur beim Erhitzen mit Kalilauge auf 150° im geschlossenen Rohre in die oben angegebenen Producte. *Methyloctylnitramin*, $CH_3(C_8H_{17})N.NO_2$, wurde durch dreitägiges Erwärmen von Methylnitramin, n-Octyljodid [3], Kaliumhydroxyd und Methylalkohol dargestellt. Es ist eine schwach gelbliche, kaum fettartig riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,965 bei 15° und dem Siedep. 164,5° unter 17,5 mm Druck. Beim Erhitzen mit Kalilauge auf 170° im geschlossenen Rohre wird es kaum angegriffen. *Methylbenzylnitramin*, $CH_3(C_7H_7)N.NO_2$, wurde durch Reaction von Benzylbromid auf Methylnitraminkalium gewonnen. Es krystallisirt gut, schmilzt bei 22,2°, bricht in flüssigem Zustande stark das Licht, riecht sehr schwach aromatisch und destillirt unter 15 mm Druck bei 174 bis 175°. Durch Erhitzen mit Kalilauge

[1] Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 235—251. — [2] Vgl. vorstehendes Referat. — [3] Läfst sich entgegen Möslinger's Angabe, JB. f. 1876, S. 353, leicht aus Octylalkohol mit Jod und rothem Phosphor bereiten.

auf 150 bis 160° wird es hauptsächlich in *Benzylaldehyd*, *Methylamin* und *salpetrige Säure* gespalten. *Methylorthonitrobenzylnitramin*, $CH_3(C_7H_6NO_2)N.NO_2$, mittelst o-Nitrobenzylchlorid dargestellt, krystallisirt in feinen, gelblichen Nadeln, welche bei 87° schmelzen, sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Petroleumessenz und Aether lösen. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Methylamin; statt des erwarteten o-Nitrobenzaldehyds konnte nur Benzoësäure als Zersetzungsproduct aufgefunden werden. *Methylparanitrobenzylnitramin*, $CH_3(C_7H_6NO_2)N.NO_2$, schmilzt bei 70 bis 71° und liefert bei der Zersetzung mit Kalilauge gleichfalls Methylamin, aufserdem salpetrige Säure, Spuren von Benzoësäure und braune, harzige Massen. Durch neue Versuche mit *Dimethylnitramin* wurde die Anwesenheit von Methylaldehyd neben seinen Umwandlungsproducten Methylalkohol und Ameisensäure in dem Reactionsgemisch nach der Zersetzung mit Kali in Uebereinstimmung mit obiger Gleichung nachgewiesen. Indessen zeigen die Versuche, dafs nicht alle methylhaltigen neutralen Nitramine durch Kalilauge zerlegt werden; mit zunehmender Gröfse des zweiten Alkyls scheint die Widerstandsfähigkeit zu wachsen; auch die geringere Löslichkeit der höheren Homologen in der Lauge wirkt in gleicher Richtung. Dafs aus dem Methylbenzylnitramin nicht Methyl, sondern Benzyl losgelöst und zu Aldehyd oxydirt wird, mag auf dem Einflusse des negativen Phenyls beruhen. Obgleich die Dialkylnitramine als substituirte Amide der Salpetersäure zu betrachten sind, so werden sie durch Alkali doch nicht in Dialkylamin und Salpetersäure zerlegt. Sie unterscheiden sich von den Amiden organischer Säuren auf ähnliche Weise, wie anorganische Säureester von organischen in ihrem Verhalten gegen Ammoniak und Amine. Ebenso wenig lassen sich die sauren aliphatischen Nitramine durch Alkali in Salpetersäure und Amin spalten, während dies bei den nach Frankland's Methode dargestellten Isomeren [1]) der Fall zu sein scheint. Letztere geben aufserdem mit Leichtigkeit die Liebermann'sche Reaction, welche mit neutralen aliphatischen Nitraminen keineswegs immer eintritt. *O. H.*

H. van Erp. Die Wirkung von Kalilauge auf die Nitramine [2]). — Gegenüber der Angabe von Thiele und Lachman [3]), dafs Dialkylnitramine $R_2N.NO_2$ durch heifse Kalilauge in Amin

---

[1]) Vgl. Zorn, Ber. 15, 1008; JB. f. 1882, S. 241; Franchimont und van Erp, JB. f. 1893, S. 643. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 327—328. — [3]) Ann. Chem. 288, 269.

und Salpetersäure gespalten werden, hebt Verfasser nochmals hervor, dafs nur *salpetrige* Säure entsteht. *O. H.*

Eug. Bamberger und Alfred Kirpal. Nitrirung aliphatischer Basen[1]). — Bamberger's neue Nitrirungsmethode durch Behandlung der Nitrate mit wasserentziehendem Essigsäureanhydrid wird hier zur Bereitung der Nitroderivate zweier secundärer aliphatischer Amine benutzt. Bei dem Piperidinnitrat verläuft die Reaction nicht ausschliefslich im Sinne der Gleichung $C_5H_{10}:NH_2.O.NO_2 = H_2O + C_5H_{10}:N.NO_2$; denn neben Nitropiperidin entsteht auch Nitrosopiperidin. Man erwärmt trockenes Piperidinnitrat mit seinem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid gelinde auf dem Wasserbade und läfst jedesmal abkühlen, so oft sich Gasentwickelung zeigt. Aus dem alkalisch gemachten Reactionsproduct nimmt Aether eine Mischung von Nitroso- und Nitropiperidin auf, wovon ersteres durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die eisgekühlte Lösung als Hydrochlorid ausgefällt wird. Das vom Aether befreite *Nitropiperidin*, $C_5H_{10}.N.NO_2$, siedet bei 245° corr. und besitzt auch im Uebrigen die von Franchimont[2]) angegebenen Eigenschaften. Die Darstellung des Dimethylnitramins aus Dimethylaminnitrat und Essigsäureanhydrid wird bei Zimmertemperatur ausgeführt. Nach der Neutralisation des Reactionsproductes wird es ebenfalls mit Aether aufgenommen und hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels in langen, glänzenden, weifsen Krystallnadeln, welche in eine ölige (wohl grofsentheils aus Nitrosodimethylamin bestehende) Mutterlauge eingebettet sind. Das umkrystallisirte *Dimethylnitramin*[3]), $(CH_3)_2NNO_2$, schmilzt bei 57°. *O. H.*

A. Michaelis und K. Luxembourg. Ueber eine neue Reihe schwefelhaltiger Derivate der aliphatischen Amine[4]). — Die secundären Amine setzen sich mit Einfachchlorschwefel nach der Gleichung um: $4RR'NH + S_2Cl_2 = (RR'N)_2S_2 + 2RR'NH_2Cl$. Zur Ausführung der Reaction löst man 4 Mol. Amin in stark abgekühltem, trockenem Aether und fügt 1 Mol. Einfachchlorschwefel, gleichfalls mit trockenem Aether verdünnt, tropfenweise hinzu. Das chlorwasserstoffsaure Amin fällt aus; vor dem Filtrat wird der Aether abdestillirt und der Rückstand unter stark vermindertem Druck destillirt. Das *Dithiodimethylamin*, $[(CH_3)_2N]_2S_2$, ist eine röthlich gelbe, durchdringend nach Chlorkalk und Chlorschwefel riechende Flüssigkeit, die unter einem Druck von 22 mm

---

[1]) Ber. 28, 535—538. — [2]) JB. f. 1889, S. 611. — [3]) JB. f. 1883, S. 636. — [4]) Ber. 28, 165—167.

bei 82 bis 83°, unter gewöhnlichem Luftdruck nicht ganz unzersetzt bei 170 bis 180° siedet und auch mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Von Säuren wird die Verbindung in Dimethylaminsalz, Schwefel und schweflige Säure zersetzt. Das *Dithiodiäthylamin*, $[(C_2H_5)_2N]_2S_2$, ist eine lichtgelbe, bei 137 bis 138° unter 29 mm Druck siedende Flüssigkeit von etwas schwächerem Geruch als die Methylverbindung. Sie zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Bildung von Diäthylamin, Schwefel und harzigen Producten, ist aber mit Wasserdämpfen unverändert flüchtig. Von Säuren wird sie analog der Methylverbindung zersetzt. Das *Dithiodipiperidin*, $(C_5H_{10}N)_2S_2$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Blättchen von durchdringendem Geruch und dem Schmelzp. 64°. Von kochendem Wasser wird es nicht verändert, jedoch von Säuren zersetzt. — Aus Monoäthylamin und Chlorschwefel scheint ein noch näher zu untersuchendes geschwefeltes Nitroäthan, $C_2H_5NS_2$, zu entstehen. *O. H.*

Felix Lengfeld u. Julius Stieglitz. Ueber Thiamine[1]. — Durch Umsetzung von 4 Mol. Diäthylamin mit 1 Mol. Schwefeldichlorid in stark abgekühlter Ligroinlösung erhielten die Verfasser das *Tetraäthylthiodiamin*, $S[N(C_2H_5)_2]_2$, nach der Gleichung $4HN(C_2H_5)_2 + SCl_2 = SN_2(C_2H_5)_4 + 2ClH_2N(C_2H_5)_2$. Die Verbindung ist ein kaum gelblich gefärbtes, leicht flüssiges Oel von nicht unangenehmem Geruch. Bei 19 mm Druck siedet sie unzersetzt zwischen 85 und 88°, unter gewöhnlichem Druck mit geringer Zersetzung gegen 190°. Sie ist leichter als Wasser und wird davon, sowie von Kalilauge, nur langsam verändert; von starken Säuren wird sie sofort unter Ausscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefeldioxyd zersetzt. Die Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung entspricht der angenommenen Molekularformel, was die Verfasser als Beleg dafür betrachten, dafs Schwefeldichlorid in der That nach der Formel SCl_2 (und nicht $S_2Cl_2 + Cl_2$ oder S_2Cl_4) zusammengesetzt ist[2]. — Bei der Behandlung von 3 Mol. Aethylamin in eiskalter Ligroinlösung mit 1 Mol. Schwefeldichlorid wurde statt des erwarteten *Thioäthylamins*, $SN.C_2H_5$, die *quadrimolekulare Verbindung* $(SNC_2H_5)_4$ erhalten. Diese Verbindung ist ein hellgelbes, leicht bewegliches Oel von sehr unangenehmem, zugleich an Carbylamine und Mercaptane erinnerndem Geruch. Sie ist selbst im Vacuum nicht destillirbar, färbt sich beim Aufbewahren dunkler und verharzt schliefslich. Das Molekular-

---

[1]) Ber. 28, 575—576 u. 2742—2744. — [2]) Vgl. Isambert, JB. f. 1878, S. 209; Costa, JB. f. 1890, S. 137.

gewicht wurde aus der Gefrierpunktserniedrigung einer Benzollösung ermittelt. Zur Erklärung des hohen Molekulargewichtes weisen die Verfasser auf die Polymerisationsneigung der den Thioaminen, $^{II}S:N.R$, analog zusammengesetzten Carbylamine, $^{II}C:N.R$, hin, sowie auf den Schwefelstickstoff, dem nach neueren Untersuchungen[1]) ebenfalls die quadrimolekulare Formel $(NS)_4$ zukommt. *O. H.*

A. Brochet und R. Cambier. Darstellung des Methylamins[2]). — Zur Bereitung gröfserer Mengen von chlorwasserstoffsaurem Methylamin bringt man in einen mit Thermometer versehenen und mit einem Kühler verbundenen Kolben von 3 Liter Inhalt 2 kg käuflichen 40proc. Methylaldehyd und 1 kg krystallisirten gewöhnlichen Salmiak. (Statt dieser Mischung kann man auch 1 Thl. Hexamethylenamin und 3 Thle. Salzsäure anwenden.) Man erwärmt langsam, um die Auflösung zu bewirken; die Flüssigkeit wird stark sauer und färbt sich gelb. Bei 40° tritt lebhaftes Sieden ein, worauf man das Feuer mäfsigt. Es destillirt viel *Methylal* über, von der Reaction eines Theiles des Methylaldehydes auf den in der käuflichen Lösung stets enthaltenen Methylalkohol unter dem condensirenden Einflufs frei gewordener Salzsäure herrührend. Das Feuer wird nun allmählich verstärkt, bis das Thermometer auf 95° gestiegen ist; dann wechselt man die Vorlage. Die bis dahin destillirte Flüssigkeit enthält 60 bis 70 Proc. Methylal. Der Rückstand wird bis zur beginnenden Ausscheidung von Salmiak concentrirt, der sich beim Erkalten fast vollständig niederschlägt. Die abgesaugte Lösung liefert beim Eindampfen rohes Methylammoniumchlorid, das man durch Umkrystallisiren aus kochendem 97proc., dann aus absolutem Alkohol reinigt. Das *Methylaminhydrochlorid* krystallisirt in widerhakigen Blättern, schmilzt bei 210° und siedet unter 15 mm Druck unzersetzt bei 225 bis 230°. Seine gesättigte wässerige Lösung nimmt kaum merkliche Mengen von Salmiak auf, mehr dagegen die heifse alkoholische Lösung. Die alkoholischen Mutterlaugen von der Reinigung des Methylammoniumchlorides liefern beim Abdampfen unkrystallisirbares, syrupförmiges *chlorwasserstoffsaures Trimethyltrimethylentriamin;* die daraus mit Aetzkali frei gemachte *Base* siedet bei 166°. Man kann diese Rückstände zweckmäfsig zur Darstellung von Trimethylamin verwenden. Man erhitzt dieselben oder auch rohes, käufliches Methylaminhydrochlorid schwach angesäuert am Rückflufskühler mit einem grofsen Ueberschufs von

[1]) JB. f. 1896, S. 419, 420 u. 423. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 533—537.

Methylaldehyd [1]). Das Reactionsproduct wird zur Trockne eingedampft, zur Verjagung von überschüssigem Methylaldehyd mit Alkohol gekocht, wiederum eingedampft und mittelst der Saugpumpe von dem anhängenden syrupförmigen, chlorwasserstoffsauren Methylendimethylamin befreit, das bei einer folgenden Darstellung wieder verwendet wird. Reines *Trimethylammoniumchlorid* krystallisirt aus Alkohol in Prismen, schmilzt bei 208° und löst sich leichter in Wasser und Alkohol, als das entsprechende Monomethylaminsalz. — Die Darstellung von Methylamin aus Methylaldehyd und Salmiak liefert nahezu theoretische Ausbeute.

O. H.

A. Trillat. Darstellung der Amine der Fettreihe [2]). — Veranlafst durch die Veröffentlichungen von Brochet und Cambier [3]) erklärt Verfasser im Wesentlichen Folgendes: 1. Die Darstellung von *Monomethylamin* aus Methylaldehyd, Ammoniak (oder Hexamethylenamin), einer Säure und einem Reductionsmittel, wird seit zwei Jahren fabrikmäfsig betrieben und ist durch Patente geschützt. 2. Die bemerkenswerthe Reaction des Methylaldehyds auf Chlorammonium ist allein Plöchl [4]) zu verdanken, der auch das Mittel zur Darstellung von *Monomethylamin* bestimmt angezeigt habe [5]). 3. Entgegen der Behauptung von Brochet und Cambier übt die Hydrogenisation einen Einflufs auf den Gang der Reaction aus. Wenn man in zwei Proberöhrchen etwas Hexamethylenamin und Salzsäure bringt, in das eine noch eine Prise Zinkfeile wirft und beide zehn Minuten im Wasserbade erwärmt, so ist in der zinkhaltigen Mischung schon viel Methylamin nachweisbar, in der zinkfreien noch gar keines. Die Reduction scheint die Einwirkung im Anfang erheblich zu beschleunigen. 4. Die Reduction von *Aethylaldehydammoniak* liefert, wenn auch kein reines Monoäthylamin, so doch ein Gemisch von Aethylaminen, dessen Zusammensetzung nach dem angewandten Mengenverhältnifs und der Erhitzungsdauer wechselt.

O. H.

Ferdinand Jean. Bereitung von Aethylamin durch Reduction des Aldehydammoniaks [6]). — In Widerspruch mit den

---

[1]) Vgl. Plöchl, JB. f. 1888, S. 1514. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 689—692. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat und diesen JB., S. 1396. — [4]) JB. f. 1888, S. 1514. — [5]) Thatsächlich hat Plöchl *nicht* angegeben, wie man nach dieser Methode Monomethylamin darstellen könne. Er nimmt dasselbe wohl als Zwischenproduct an, fügt aber hinzu: „Es ist indessen schwer, aus dem Basengemisch irgend eine derselben in reinem Zustande zu isoliren.“ (*O. H.*) — [6]) Bull. soc. chim. [3] 13, 474.

Angaben von Cambier und Brochet[1]) ist es dem Verfasser leicht gelungen, nach der Methode von Trillat und Fayollat[2]) *Aethylamin* auf folgende Weise darzustellen: 10 g frisch bereitetes Aldehydammoniak werden mit etwas Wasser und 20 g Zinkpulver in einen Kolben gebracht. Dann fügt man innerhalb zehn Minuten 150 g verdünnte Salzsäure (1:3) und nach zehn weiteren Minuten 20 g concentrirte Salzsäure hinzu. Der Kolben wird mit kaltem Wasser gekühlt. Nach $^3/_4$ Stunden erwärmt man ihn eine halbe Stunde lang im Wasserbade. Zum Abdestilliren des Aethylamins ist ein grofser Ueberschufs von Aetznatron und ein heftiger Dampfstrom unter gleichzeitigem Erhitzen des Gefäfses nöthig. Man erhält 30 Proc. des angewandten Aldehydes an Aethylammoniumchlorid. Salzsäure allein giebt nur wenig Aethylamin; das Zink scheint also zur Reduction nöthig zu sein. *O. H.*

A. P. N. Franchimont und H. van Erp. Die Reductionsproducte des Methylbutylnitramins und einige ihrer Derivate[3]). — Das in gröfserer Menge aus dem Kaliumsalz des Methylnitramins mit n-Butyljodid dargestellte *Methylbutylnitramin* konnte nunmehr in starker Kälte zum Erstarren gebracht werden und schmolz dann bei ungefähr — 60°. Die Reduction wurde in wässerig essigsaurer Lösung bei 0 bis 10° durch Eintragen von Zinkstaub ausgeführt[4]). — Dabei entsteht ein Gemenge von Methylbutylhydrazin und Methylbutylamin, welches mit Oxaläther getrennt wurde. Nach Zusatz des Esters erwärmt man drei Stunden lang auf dem Wasserbade; beim Erkalten scheidet sich *Oxalmethylbutylhydrazid*, $[CO.NH.N(CH_3)C_4H_9]_2$, in farblosen Krystallen aus, welche bei 156° schmelzen, sich wenig in kaltem, leichter in heifsem Alkohol, fast gar nicht in Aether und Wasser lösen. Das mit Kalilauge daraus abgeschiedene *Methylbutylhydrazin*, $CH_3(C_4H_9)N.NH_2$, ist eine farblose, den aliphatischen Aminen ähnlich riechende Flüssigkeit vom Siedep. 50,5 bis 51° unter 38 mm, ungefähr 126 bis 128° unter 756 mm Druck und dem spec. Gew. 0,8092 bei 15°. Mit Wasser, Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnifs mischbar. Sein ungemein hygroskopisches Hydrochlorid krystallisirt in feinen Nadeln; das Platinchloriddoppelsalz krystallisirt schwer. Die Oxydation zu *Methylbutyltetrazon*, $CH_3(C_4H_9)N_4(C_4H_9)CH_3$, wird am besten in ätherischer Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd unter Wasserkühlung vor-

[1]) Dieser JB., S. 1396; Bull. soc. chim. [3] 13, 209. — [2]) JB. f. 1894, S. 1149. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 317—326. — [4]) Vgl. JB. f. 1884, S. 583.

genommen. Das Tetrazon ist eine farblose, angenehm alkalisch riechende Flüssigkeit, welche bei 15° das spec. Gew. 0,8798 besitzt, bei —20° nicht fest wird und unter 18 mm Druck unzersetzt bei 119 bis 120° siedet. Es löst sich sehr wenig in Wasser, reagirt alkalisch und reducirt nicht Fehling'sche Lösung, wohl aber Silbernitratlösung. Durch Mineralsäuren wird es unter Gasentwickelung zersetzt. — In der Flüssigkeit, welche von dem ausgeschiedenen Oxalmethylbutylhydrazid getrennt worden, war neben Methylbutyloxaminsäureester auch noch Hydrazid enthalten, so dafs bei der Destillation mit Kali ein Gemenge von Methylbutylamin mit dem Hydrazin entstand. Daraus wurde durch Behandlung mit salpetriger Säure Methylbutylnitrosamin bereitet, das beim Kochen mit Salzsäure in *Methylbutylamin*, $CH_3(C_4H_9)NH$, überging. Dieses ist eine farblose, schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,7375 bei 15° und dem Siedep. 90,5 bis 91,5° unter 764 mm Druck. Es reducirt die Fehling'sche Lösung nicht[1]. Das *Hydrochlorid*, $CH_3(C_4H_9)NH_2Cl$, krystallisirt aus heifsem Aceton in dünnen Blättern vom Schmelzp. 170 bis 171°; es ist sehr hygroskopisch, in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, ziemlich schwer in Essigäther, Aceton und Benzol, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich. Sein *Chlorplatinat*, $2C_5H_{14}NCl, PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser, worin es schwer löslich ist, in rothgelben Nadelbüscheln und schmilzt unter Zersetzung bei 203°. Das *Methylbutylnitrosamin*, $CH_3(C_4H_9)NNO$, ist eine nach Minze riechende, gelbe Flüssigkeit. Es hat bei 15° das spec. Gew. 0,936, siedet unter 15 mm Druck bei 84 bis 85° und unter 767 mm unzersetzt bei 199 bis 201°. In Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether nach jedem Verhältnifs löslich. Es löst sich leicht und unter Wärmeentwickelung in Salzsäure und giebt die Liebermann'sche Reaction. *O. H.*

S. Gabriel und R. Stelzner. Ueber Vinylamin[2]. — Durch zweckmäfsige Abänderung der von Gabriel[3] früher angegebenen Darstellungsmethode ist es den Verfassern nunmehr gelungen, das Vinylamin in wasserfreiem Zustande zu erhalten. Als Nebenproduct bilden sich kleine Mengen einer noch nicht näher untersuchten Basis, welche sich von dem Vinylamin durch ein schwer lösliches Pikrat und ein schwer lösliches Goldsalz unterscheidet. Das *Vinylamin*, $C_2H_3NH_2$, ist eine wasserklare, leicht bewegliche, stark ammoniakalisch duftende Flüssigkeit, welche an der Luft Nebel

[1]) Ebenso wenig das n-Butylamin, entgegen der Angabe von Züblin, JB. f. 1877, S. 422. — [2]) Ber. 28, 2929—2938. — [3]) JB. f. 1888, S. 984, 985.

bildet, die Haut ätzt und sich mit Wasser mischt. Siedep. 55 bis 56° unter 756 mm Druck; spec. Gew. 0,8321 bei 24°. Aufser den schon früher beschriebenen Salzen wurde noch das *Oxalat*, $C_2H_5N . C_2H_2O_4$, untersucht, welches sich nach Rehländer beim Vermischen der alkoholischen Lösungen seiner Ingredientien zum Theil in feinen Nadeln ausscheidet, zum anderen Theil aus der Mutterlauge mit Aether ausgefällt werden kann. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 115°; es löst sich nicht in Aether, schwer in Alkohol und leicht in Wasser. Bezüglich des *Verhaltens des Vinylamins* gegen verschiedene Reagentien wurden folgende Beobachtungen gemacht. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol bleibt das Vinylamin unverändert; wenn es aber in wässeriger Lösung im Rohr auf 100° erhitzt wird, so verschwindet der Amingeruch, und beim Eindampfen bleibt ein zäher Syrup zurück. In methylalkoholischer Lösung verbindet sich das Vinylamin mit Methyljodid zu *Jodäthyltrimethylammoniumjodid*[1]), $CH_2J . CH_2 . N(CH_3)_3J$, welches aus siedendem Wasser in farblosen, flachen Nadeln krystallisirt, die unter Zersetzung bei 234 bis 240° schmelzen. Mit Schwefelkohlenstoff verbindet sich das Vinylamin unter Detonation zu einem gelben, zähen Syrup. Bei der Vereinigung beider Verbindungen in eiskalter ätherischer Lösung scheint sich vinyldithiocarbaminsaures Vinylamin zu bilden, das sich beim Erwärmen unter Verlust von Vinylamin in *μ-Mercaptothiazolin*[2]),

$$\begin{matrix} CH_2 . N \\ \cdot \\ CH_2 . S \end{matrix} \!\!>\! C . SH,$$

umlagert. Durch Behandlung der letzteren Verbindung in alkoholischer Suspension mit Salpetrigsäuregas wurde eine neue Base, $C_6H_8N_2S_3$, erhalten, welche sich von zwei Molekülen Thiazolin durch Austritt eines Moleküls Schwefelwasserstoff herleitet und als *μ-Thiazolylsulfid*, $S[.C(NS)C_2H_4]_2$, bezeichnet wird. Das Sulfid löst sich in Salzsäure, wird durch Ammoniak wieder gefällt und scheidet sich aus seiner Lösung in heifser Essigsäure in massiven, gelben Krystallen vom Schmelzp. 79 bis 81° ab. Wird das Vinylamin in eiskalter wässeriger Lösung mit Soda und dann allmählich mit Benzoylchlorid versetzt, so entsteht *Vinylbenzamid*, $C_6H_5 . CO . NHC_2H_3$, ein farbloses Oel, das in einer Kältemischung zu einer wenig über 0° schmelzenden harten Krystallmasse erstarrt. Beim Versuch, das Vinylbenzamid zu destilliren, geht nach plötzlich

---

[1]) Vgl. JB. f. 1892, S. 1131. — [2]) JB. f. 1889, S. 784.

eingetretenem Aufkochen etwa ein Viertel der Flüssigkeit bei 240° als isomeres *μ-Phenyloxazolin* [1]),

$$C_2H_4<{}^{O}_{N}>C.C_6H_5,$$

über; die übrigen drei Viertel bleiben als theerige Masse zurück. Das Vinylbenzamid verbindet sich sehr leicht schon mit verdünnten wässerigen Halogenwasserstoffsäuren; auf diese Weise wurden das schon bekannte *β-Chloräthylbenzamid* [2]), das *β-Bromäthylbenzamid* [3]) und das noch unbekannte *β-Jodäthylbenzamid*, $JCH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_5$, erhalten. Die Jodverbindung krystallisirt aus warmem Essigester in schwach gelblichen, glänzenden Blättchen und schmilzt bei 110°. Zum Unterschiede von Vinylbenzamid giebt das isomere Phenyloxazolin mit kalten verdünnten Wasserstoffsäuren keine Krystalle, sondern klare Lösungen der betreffenden Oxazolinsalze, welche sich erst beim Eindampfen mit überschüssiger Wasserstoffsäure in die Halogenäthylbenzamide verwandeln. Durch Abspaltung von Bromwasserstoff mit Alkalien aus Bromäthylbenzamid wieder zum Vinylbenzamid zurückzugelangen, ist nicht möglich, weil bei dieser Reaction das isomere *Phenyloxazolin* entsteht. Auch beim Erhitzen mit Anilin bildet sich kein Vinylamin, sondern durch Eintritt des Anilinrestes für Brom das *Benzoyläthylenphenyldiamin*, $C_6H_5.NH.C_2H_4.NH.CO.C_6H_5$. Diese Verbindung löst sich in Salzsäure, wird aus der Lösung durch Ammoniak gefällt und bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol Schuppen vom Schmelzp. 127°. Beim Kochen mit Benzoylchlorid geht die Base in *Dibenzoyläthylenphenyldiamin* [4]), $C_2H_4N_2H(C_6H_5)(C_7H_5O)_2$, vom Schmelzp. 147,5° über und wird durch Salzsäure bei 100° in Benzoësäure und *Aethylenphenyldiamin* [5]) zerlegt. Das *Chloroplatinat* des Benzoyläthylenphenyldiamins, $2C_{15}H_{16}N_2O, H_2PtCl_6$, bildet schwer lösliche, gelbe Nädelchen und schmilzt unter Zerfall gegen 205°. — Auf gleiche Weise geht das *β*-Brompropylbenzamid beim Erhitzen mit Anilin in *Benzoylpropylenphenyldiamin*, $C_6H_5.NH.CH(CH_3).CH_2.NH.CO.C_6H_5$, über. Diese Base krystallisirt aus heifsem Petroläther in Nädelchen vom Schmelzp. 110 bis 111°; ihr *Platinsalz*, $2C_{16}H_{18}N_2O, H_2PtCl_6$, wurde in Form gelbbräunlicher Körner erhalten. — Bei der Vereinigung von Vinylamin und Phenylsenföl in stark abgekühlter, ätherischer Lösung bildet sich *Vinylphenylthioharnstoff*, $C_2H_3NH.CS.NHC_6H_5$, in Form

[1]) JB. f. 1890, S. 965. — [2]) Daselbst. — [3]) JB. f. 1889, S. 786. — [4]) JB. f. 1891, S. 898. — [5]) JB. f. 1889, S. 788.

von seidenglänzenden, schneeweifsen Nadeln, welche bei 80° schmelzen, sich nur spurenweise in Wasser, leichter in Alkohol und Aether und nicht in kalter verdünnter Salzsäure lösen. In rauchender Salzsäure löst sich der Thioharnstoff unter Zischen auf. Wenn die Lösung im Rohr eine Stunde lang auf 100° erhitzt, dann mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Alkali übersättigt wird, so fällt der isomere *N-Phenyläthylen-ψ-thioharnstoff* [1]), $\underbrace{CH_2.CH_2.N}_{S}:C.NH.C_6H_5$, aus. Dieser krystallisirt aus Benzol in beiderseits zugespitzten derben Säulchen, schmilzt bei 160°, löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, warmem Amylalkohol und Essigester, sowie leicht in Säuren. *Vinylphenylharnstoff*, $C_2H_3NH.CO.NHC_6H_5$, wird durch Vereinigung von Vinylamin mit Phenylisocyanat in stark abgekühlter ätherischer Lösung gewonnen und krystallisirt aus Aether oder Petroläther in diamantglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 82 bis 83°. In concentrirter Salzsäure löst sich der Harnstoff erst beim Erhitzen im Rohr vollständig auf, und auf Zusatz von Wasser fällt dann *β-Chloräthylphenylharnstoff*, $CH_2Cl.CH_2.NH.CO.C_6H_5$, aus. Dieser krystallisirt aus heifsem, verdünntem Alkohol in farblosen Schuppen, schmilzt bei 124° und löst sich leicht in Essigester, schwerer in kaltem Benzol. Bei seiner Darstellung entsteht anscheinend eine kleine Menge *N-Phenyläthylen-ψ-harnstoff*, $\underbrace{CH_2.CH_2.N}_{O}:C.NH.C_6H_5$, als Nebenproduct. Rein erhält man letztere Verbindung durch Behandlung des β-Chloräthylphenylharnstoffs mit kochendem Wasser und dann mit Kalilauge. Der Pseudoharnstoff krystallisirt in farblosen, glasglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 119 bis 120°, welche sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Wasser lösen und diesem deutliche alkalische Reaction ertheilen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird der β-Chloräthylphenylharnstoff ebenfalls unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, jedoch nicht in den Pseudoharnstoff, sondern nach normaler Reaction in den *Aethylenphenylharnstoff* [2]), $\underbrace{CH_2.CH_2.N(C_6H_5).CO}_{NH}$, umgewandelt. Dieser krystallisirt aus Alkohol in Schuppen vom Schmelzp. 160 bis 161° und löst sich nicht in Salzsäure. *O. H.*

F. Marino-Zuco und C. Martini. Vorkommen des Neurins im Blute [3]). — Nachdem das Neurin von Marino-Zuco in den

---

[1]) Vgl. JB. f. 1889, S. 678, 679. — [2]) JB. f. 1891, S. 898. — [3]) Gazz. chim. ital. 25, I, 101—104.

Nebennierenkapseln aufgefunden worden ist[1]), und da es ohne Zweifel durch Zersetzung des Lecithins entsteht, war zu untersuchen, ob es wie die Glycerinphosphorsäure auch im Blute vorkomme. Neurin und Lecithin können mittelst ihrer Platinchloriddoppelsalze getrennt werden, wovon das Neurinsalz[2]) in Wasser „sehr leicht löslich", in Aether unlöslich ist, während sich das Lecithinsalz in Aether sehr leicht und gar nicht in Wasser löst. Auf Grund dieses verschiedenen Verhaltens gelang es den Verfassern, in frischem Rinderblut „Neurin"[3]) neben Lecithin nachzuweisen. Sie erklären das Neurin für einen Bestandtheil des normalen Blutes. In besonderen Organen soll das giftige Neurin umgewandelt werden, das sonst durch seine Anhäufung den Organismus tödten würde. *O. H.*

N. A. Orlow. Ueber Tetraallylammonium[4]). — Der *Tetraallylammonium-Thonerdealaun*, $(C_3H_5)_4NAl(SO_4)_2 + 12H_2O$, krystallisirt leicht in Octaëdern und verliert sein Wasser bei 100° nur langsam und unvollständig. In wässeriger Lösung giebt er mit Kaliumwismuthjodid einen amorphen rothen Niederschlag. Mit titrirtem Barytwasser kann man aus der Alaunlösung *Tetraallylammoniumhydroxyd* darstellen, das mit Harnsäure ein leicht lösliches Salz bildet. Vielleicht läfst sich die Base als Arzneimittel zur Lösung von Harnsäure verwenden. Auch der *Chromalaun* des *Tetraallylammoniums* krystallisirt leicht, während ein Eisenoxydalaun desselben nicht zu erhalten war. — Methyljodid bereitet Verfasser aus Methylalkohol, Kaliumjodid und rauchender Salzsäure; zur Darstellung von Aethyljodid aus Alkohol und Jodkalium wird entweder Schwefelsäure für sich allein, oder mit Salzsäure gemischt angewandt und zur Schwächung der Oxydation gekörntes Zink zugesetzt. *O. H.*

Paul Schneider. Ueber einige Alkylderivate des Aethylendiamins[5]). — Versuche, durch gemäfsigte Einwirkung von Methyljodid auf Aethylendiamin zu niedrig methylirten Derivaten des

[1]) JB. f. 1888, S. 2451; f. 1892, S. 2238. — [2]) Vgl. die folgende Anmerkung. — [3]) Als einzige Beleganalyse wird eine Goldbestimmung in einem Golddoppelsalz mitgetheilt, welche zur Formel $C_5H_{14}NOAuCl_4$ stimmt. Das ist aber die Formel des *Cholingoldchlorides*. Es liegt augenscheinlich eine Verwechselung mit dem nur wenig giftigen Cholin vor. Auch das Platinsalz, welches die Verfasser zu ihren Löslichkeitsbestimmungen benutzten, mufs Cholinsalz gewesen sein; denn nur dieses ist in Wasser sehr leicht löslich, das Neurinsalz dagegen ziemlich schwer. Die Frage nach den Specialorganen, welche das Neurin unschädlich machen, ist sonach gegenstandslos. — [4]) Russ. Zeitschr. Pharm. 34, 755—758; vgl. JB. f. 1894, S. 1156. — [5]) Ber. 28, 3072—3078.

Diamins zu gelangen, waren erfolglos. Dabei wurden noch folgende, von A. W. Hofmann[1]) nicht beschriebene Verbindungen untersucht. Das *Hexamethyläthylendiammoniumchlorid*, $C_2H_4[N(CH_3)_3Cl]_2$, wurde als äufserst hygroskopische, weifsliche Krystallmasse erhalten. Das *Platindoppelsalz*, $C_8H_{22}N_2Cl_2, PtCl_4$, ist in Wasser fast unlöslich, krystallisirt aber aus heifser concentrirter Salzsäure in sehr kleinen, anscheinend rechteckigen Blättchen, welche sich von 260° an schwärzen und bei 286° unter Zersetzung schmelzen. Das *Dipikrat*, $C_8H_{22}N_2[.O.C_6H_2(NO_2)_3]_2$, krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, spiefsigen Prismen und schmilzt bei 262°. Chlorwasserstoffsaures Aethylendiamin bildet mit *Quecksilberchlorid* ein noch nicht beschriebenes *Doppelsalz*, $2C_2H_4(NH_3Cl)_2 + HgCl_2$, das aus heifsem Wasser in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 297° krystallisirt. — Zur Gewinnung niedriger alkylirter Aethylendiamine benutzte Verfasser sodann die Methode von O. Hinsberg[2]). Aus Aethylendiamin und Benzolsulfochlorid wurde das *Aethylendibenzolsulfonamid*, $C_2H_4(NH.SO_2.C_6H_5)_2$, als eine bei 168 bis 169° schmelzende Verbindung[3]) erhalten. Durch Erwärmen mit Natronlauge, Methyljodid und Alkohol am Rückflufskühler wurde dieselbe in *Dimethyläthylendibenzolsulfamid*, $C_2H_4[N(CH_3).SO_2.C_6H_5]_2$, übergeführt. Dieses löst sich schwer in kaltem, dagegen schon in 10 Thln. kochendem Wasser und krystallisirt aus dieser Lösung in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 131°. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure spaltet sich das Sulfamid in Benzolsulfosäure und *chlorwasserstoffsaures Dimethyläthylendiamin*, $C_2H_4[NH_2(CH_3)Cl]_2$. Dieses Salz krystallisirt aus wässerigem Alkohol in seidenglänzenden, weifsen Blättchen und schmilzt unter Zersetzung bei 235 bis 236°. Das freie *Dimethyläthylendiamin*, $C_2H_4(NHCH_3)_2$, ist eine dünn ölige, eigenthümlich ammoniakartig duftende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,848 bei 4°. Es siedet bei 119°, bildet an der Luft Nebel und zieht mit Begierde Kohlensäure und Wasser an; mit Wasser ist es in allen Verhältnissen mischbar. Das *Platindoppelsalz*, $C_2H_4[NH_2(CH)_3Cl]_2, PtCl_4 + 4H_2O$ (?), krystallisirt aus heifsem Wasser in orangerothen, leicht verwitternden Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 209°. Das *Golddoppelsalz*, $C_2H_4[NH_2(CH_3)Cl]_2 + 2AuCl_3 + H_2O$, krystallisirt aus heifsem angesäuertem Wasser in kleinen goldgelben Prismen. Das *Dipikrat*, $C_2H_4[NH(CH_3)]_2, 2C_6H_2(NO_2)_3OH$,

---

[1]) JB. f. 1859, S. 387. — [2]) JB. f. 1891, S. 2028. — [3]) Von Hinsberg und Strupler, Ann. Chem. 287, 221, gleichzeitig aus Benzolsulfonamid mit Kalilauge und Aethylenbromid dargestellt.

scheidet sich aus siedendem Wasser in kleinen, glänzenden, gelben Krystallblättchen vom Schmelzp. 215 bis 216° aus. Dafs die neue Basis das symmetrische Dimethylderivat ist, wurde durch die Darstellung des *Dimethyläthylendinitrosamins*, $C_2H_4[N(CH_3)NO]_2$, bestätigt. Es bildet schwach gelbgrüne Krystallblätter vom Schmelzp. 60 bis 61°, löst sich leicht in Alkohol, etwas schwer in Aether und in Wasser. — Das *Diäthyläthylendibenzolsulfamid*, $C_2H_4[N(C_2H_5).SO_2.C_6H_5]_2$, aus Aethylendibenzolsulfamid mit Natronlauge, Aethyljodid und Alkohol bereitet, schmilzt bei 153°, löst sich schwer in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Chloroform, woraus es in kleinen, farblosen Prismen krystallisirt. Das aus dem Sulfamid abgespaltene *Diäthyläthylendiamin*, $C_2H_4[NH(C_2H_5)]_2$, siedet bei 149 bis 150° und bildet ein festes Hydrat[1]). Das *chlorwasserstoffsaure Salz* der Basis $C_2H_4[NH_2(C_2H_5)Cl]_2$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sehr weichen, etwas hygroskopischen, weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 259 bis 261° unter Schwärzung schmelzen. Das *Platindoppelsalz*, $C_2H_4[NH_2(C_2H_5)Cl]_2, PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, orangerothen Prismen, die nach dem Entwässern bei 223 bis 224° schmelzen. Das *Golddoppelsalz*, $C_2H_4[NH_2(C_2H_5)AuCl_4]_2 + H_2O$, bildet kurze, dicke, gestreifte Säulen vom Schmelzp. 220°. Das *Diäthyläthylendinitrosamin*, $C_2H_4[N(C_2H_5)NO]_2$, wurde als gelbgrünes Oel von eigenthümlichem scharfem Geruch erhalten; es löst sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Aether und zersetzt sich beim Erhitzen. *O. H.*

Heinrich Günter und Julius Tafel. Isomere 2,5-Diaminohexane[2]). — Das von Tafel bei der Reduction des Diphenylhydrazons des Acetonylacetons neben Dimethylpyrrolidin erhaltene *2,5-Diaminohexan*[3]), $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$, erwies sich bei näherer Untersuchung als ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen. In Rücksicht auf die beiden unter sich gleichwerthigen asymmetrischen Kohlenstoffatome im Molekül des Diamins ist es sehr wahrscheinlich, dafs die zwei Verbindungen, welche vorläufig als φ- und χ-Diamin bezeichnet werden, in demselben Verhältnifs zu einander stehen wie die Aethylester der Mesoweinsäure und der Traubensäure. Das eine der Isomeren in zwei optische Antipoden zu zerlegen, ist allerdings noch nicht gelungen. Da beide Verbindungen sehr annähernd gleichen Siedepunkt haben, können sie durch Destillation nicht

---

[1]) Hofmann, JB. f. 1859, S. 389; Hinsberg u. Strupler, Ann. Chem. 287, 222. — [2]) Ber. 28, 379—385. — [3]) JB. f. 1889, S. 1297.

getrennt werden; doch lassen sie sich in Form ihrer Dibenzoylderivate scheiden, welche eine sehr verschiedene Löslichkeit in Alkohol besitzen. Das *φ-Diaminohexan* siedet unter 753 mm Druck bei 175,5°. Sein *Chlorplatinat*, $C_6H_{18}N_2PtCl_6$, bildet gelbe Kryställchen, welche sich bei 230° zersetzen, ohne zu schmelzen, sich in ungefähr 147 Thln. siedenden Wassers lösen und beim Erkalten gröfstentheils wieder ausfallen. Das *Dibenzoyl-φ-diaminohexan*, $C_6H_{12}(NHC_7H_5O)_2$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, weifsen, verfilzten Nadeln und schmilzt bei 238° uncorr. Es löst sich in etwa der 60fachen Menge siedenden Alkohols, in kaltem viel schwerer; auch von anderen organischen Flüssigkeiten wird es mehr oder weniger aufgenommen, nur von Aether oder Wasser fast gar nicht. In concentrirter Schwefelsäure ist die Verbindung unverändert löslich. Sie löst sich auch in concentrirter Salzsäure; nach einiger Zeit krystallisirt jedoch eine andere Modification in charakteristischen Blättchen aus, welche den gleichen Schmelzpunkt besitzt, wie die ursprüngliche Verbindung, aber ihre Löslichkeit in Salzsäure verloren hat und diese erst wieder erlangt, nachdem sie aus kochendem Alkohol umkrystallisirt worden ist. Erst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 145° wird die Benzoylverbindung in Benzoësäure und chlorwasserstoffsaures Diamin gespalten. Aus dem so dargestellten φ-Diaminohexan entsteht bei abermaliger Benzoylirung ausschliefslich das φ-Dibenzoyldiaminohexan. Das *χ-Diaminohexan* siedet unter 752 mm Druck bei 174,5 bis 175° und ist in freiem Zustande von der φ-Verbindung nicht zu unterscheiden. Sein *Chloroplatinat*, $C_6H_{18}N_2PtCl_6$, löst sich bereits in 33 Thln. kochendem Wasser und schmilzt bei 211° unter Zersetzung. Das *Dibenzoyl-χ-diaminohexan*, $C_6H_{12}(NHC_7H_5O)_2$, schmilzt zwischen 193 und 198° und löst sich schon in ungefähr 10 Thln. siedendem Alkohol; auch von anderen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, wird es reichlicher als die φ-Verbindung gelöst. Bei der Spaltung durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure liefert es χ-Diaminohexan, das bei abermaliger Benzoylirung nur die χ-Dibenzoylverbindung erzeugt. *O. H.*

C. M. Luxmoore. α-Aethylendihydroxylamindihydrobromid [1]). — Aethylenbromid wirkt auf Hydroxylaminhydrochlorid in alkoholischer Lösung bei 115° nicht ein. Wenn es aber mit methylalkoholischer Lösung von freiem Hydroxylamin einige Stunden lang auf 95 bis 100° erhitzt wird, so entsteht das *Aethylendioxylamindihydrobromid*, $C_2H_4(.O.NH_3Br)_2$. Das weifse, krystallinische

[1]) Chem. Soc. J. 67, 1018—1019.

Salz löst sich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und verkohlt oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Beim Kochen desselben mit rauchender Jodwasserstoffsäure geht aller Stickstoff in Jodammonium über. Es ist also eine α-Verbindung, was nach dem Verfasser dafür spricht, dafs dem freien Hydroxylamin die Formel $H_3N:O$ zukomme. Aethylenoxyd verbindet sich in der Wärme mit freiem Hydroxylamin. Das Hydrochlorid der entstandenen Base gleicht dem beschriebenen Hydrobromid. Aethylen, Phosgen und Chloroform wirken auf freies Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung bei 100 bis 120° nicht ein. *O. H.*

P. Duden und M. Scharff. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Methylamin und Ammoniak [1]). — Das von L. Henry entdeckte *Methylenmethylamin* liefert in ätherischer Lösung ein *Pikrat*, $(CH_2NCH_3)_3 . C_6H_3O_7N_3$, welches aus Chloroform auf Aetherzusatz in Prismen vom Schmelzp. 127 bis 128° krystallisirt. Das Pikrat ist in Wasser leicht löslich und zerfällt beim Kochen der wässerigen Lösung in Formaldehyd und Methylaminpikrat. Die Zusammensetzung des Pikrats bestätigt die Ansicht von Brochet und Cambier [2]), dafs dem Methylenmethylamin die verdreifachte Formel $(CH_2:NCH_3)_3$ zukommt. Die Versuche, ein einheitliches Platinsalz oder Aurat oder Pikrat des Einwirkungsproductes von Ammoniak auf Formaldehyd zu erhalten, ergaben ein negatives Resultat. Dagegen erhält man bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die mit Natronlauge versetzte wässerige Lösung gleicher Moleküle von Formaldehyd und Ammoniak ein Benzoylproduct, das nach der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als die *Benzoylverbindung des Trimethylenamins*, $(CH_2:N.CO.C_6H_5)_3$, anzusehen ist. Durch Aufnehmen in Chloroform, worin es auch in der Kälte leicht löslich ist, und Aetherzusatz wird es in kleinen Octaëdern vom Schmelzp. 220 bis 221° erhalten. Sehr schwer löslich in warmem Aether und in heifsem Alkohol. Wird durch Mineralsäuren beim Erwärmen in Benzoësäure, Formaldehyd und Ammoniak aufgespalten. Unterscheidet sich von Methylendibenzamid, welches den gleichen Schmelzpunkt und dasselbe Verhalten gegen Säuren zeigt, durch seine Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse. *Min.*

P. Duden und M. Scharff. Ueber die Constitution des Hexamethylentetramins [3]). — Zahlreiche Versuche, einen tieferen Einblick in die Atomverkettung des Moleküls des Hexamethylen-

---

[1]) Ber. 28, 936—939. — [2]) Compt. rend. 120, 449; dieser JB., S. 1397. — [3]) Ann. Chem. 288, 218—252.

tetramins zu gewinnen, hatten bisher nicht den gewünschten Erfolg. Nur eine Reaction, die Einwirkung von salpetriger Säure, welche gleichzeitig von Griefs und Harrow und F. Mayer studirt wurde, liefert zwei interessante Spaltungsproducte des Hexamethylentetramins, *Dinitrosopentamethylentetramin* (Schmelzp. 207°) und *Trinitrosotrimethylentriamin* (Schmelzp. 105 bis 106°). Entgegen der Angabe von Griefs lassen sich die beiden Derivate durch verschiedene Reductionsmittel ziemlich glatt in die entsprechenden Amidoverbindungen überführen, welche als substituirte Hydrazinbasen mit aromatischen Aldehyden unter Wasseraustritt schön krystallisirende Condensationsproducte liefern. — Der Hydrazinbase aus dem Nitrosamin vom Schmelzp. 105°, welche sich mit 3 Mol. Salicylaldehyd zu vereinigen vermag, kann nur folgende Constitutionsformel zukommen:

```
            CH2
           /   \
  H2N—N     N—NH2
       |     |
      CH2   CH2
        \   /
          N
          |
         NH2
```

Das Dinitrosopentamethylentetramin scheint das erste Einwirkungsproduct der salpetrigen Säure zu sein; durch weitere Einwirkung der salpetrigen Säure wird es in das Trinitrosotrimethylentriamin verwandelt. Für die Pentamethylentetraminderivate kommt, wie unten bewiesen wird, nur folgende Formel in Betracht:

```
             N
           /  |  \
        CH2   |   CH2
        /     |     \
   R—N       CH2      N—R
        \     |     /
        CH2   |   CH2
           \  |  /
             N
```

Die Bildung des Trinitrosotrimethylentriamins wäre demnach zu formuliren:

```
              N                                    NO
            /  ¦  \                                |
         H2C   ¦   CH2                             N
         /     ¦     \                           /   \
  ON—N        CH2     N—NO      —>           H2C     CH2
         \     ¦     /                         |       |
         CH2   ¦   CH2                      ON.N       N.NO
            \  ¦  /                              \   /
              N                                   CH2
```

Beide aus den Nitrosoverbindungen entstehenden Hydrazinbasen werden durch verdünnte Mineralsäuren oder Essigsäure leicht gespalten nach folgenden Gleichungen:

$$C_5H_{10}N_4(NH_2)_2 + 5\,H_2O = 5\,CH_2O + 2\,N_2H_4 + 2\,NH_3,$$
$$C_3H_6N_3(NH_2)_3 + 3\,H_2O = 3\,CH_2O + 3\,N_2H_4$$

in Formaldehyd und Hydrazin. Nimmt man die Reduction der Nitrosoverbindungen mit Zinkstaub und Eisessig vor, so erhält man direct Hydrazin, beziehentlich secundär gebildetes Formalazin. Dieser Weg ist eine neue, ziemlich ergiebige Darstellungsmethode für Hydrazin. Diazosalze vermögen ebenfalls das Molekül des Hexamethylentetramins aufzuspalten. Die erhaltenen Producte sind Diazoamidoverbindungen: $C_6H_{12}N_4 + 2\,C_6H_5N_2Cl = C_5H_{10}N_4(N_2C_6H_5)_2 + CH_2O + 2\,HCl$. Ein dem Trinitrosotrimethylentriamin entsprechendes Product konnte auch bei Anwendung von viel überschüssigem Diazosalz nicht erhalten werden. Bei Einwirkung von Benzoylchlorid erhält man ein Gemenge verschiedener Benzoylproducte, die durch eine tiefergehende Aufspaltung des Moleküls entstanden sind. Die durch Benzoylirung erhaltenen Producte besitzen nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung folgende Zusammensetzung:

```
           CO—C6H5                        CO—C6H5
           |                              |
           N                              N
          / \                            / \
       H2C   CH2                      H2C   CH2
        |     |                        |     |
C6H5.OC.N     N.CO.C6H5               HN     NH
          \ /                          |     |
          CH2                    C6H5.OC     CO.C6H5
```

Schmelzpunkt 221° — Schmelzpunkt 267°.

Die Verfasser stellen als Resultat ihrer Untersuchung folgende Constitutionsformel auf:

```
             CH2
            /   \
           /     \
          N       N
          |\     /|
          | CH2 CH2
          |   \ / |
          |    N  |
          |    |  |
       CH2|    |  |CH2
          \   CH2 /
           \   | /
            \  |/
              N
```

Experimenteller Theil. Reduction des Dinitrosopentamethylentetramins. Die Darstellung des Dinitrosopentamethylentetramins geschieht so, dafs man eine verdünnte Formaldehydlösung mit der

nöthigen Menge Ammoniak und 2 Mol. Nitrit und Essigsäure versetzt. Die Reduction mufs in alkalischer Lösung ausgeführt werden. Am besten eignet sich Natriumamalgam oder Zinkstaub und Natronlauge. Es wird 1 Gew.-Thl. Dinitrosamin in 10 bis 20 Gew.-Thln. kaltem Wasser suspendirt und allmählich mit Natriumamalgam unter gutem Durchschütteln versetzt. Die erhaltene Lösung reducirt Fehling'sche Lösung und scheidet nach dem Ansäuern auf Zusatz von Benzaldehyd *Benzalazin* ab. Durch Ausschütteln der mit Aetznatron gesättigten Lösung mit Essigäther erhält man eine theilweise krystallisirende Masse, die die Eigenschaften des Diamidopentamethylentetramins zeigt. Die Analysen ergaben jedoch, dafs kein einheitliches Product vorliegt. *Dibenzylidendiamidopentamethylentetramin*,

$$C_5H_{10}N_2\begin{cases}N-N=CHC_6H_5\\N-N=CHC_6H_5.\end{cases}$$

Versetzt man die bei der Reduction des Nitrosamins erhaltene Lösung mit der äquivalenten Menge Benzaldehyd, so erhält man nach einigen Stunden einen Krystallbrei, der aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform oder aus Benzol umkrystallisirt wird. Das Product krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzp. 226 bis 227°, ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Formaldehyd, Ammoniak, Hydrazin und Benzaldehyd. Versuche, aus der Benzylidenverbindung das Diamidopentamethylentetramin als Sulfat abzuspalten, gelangen nicht. *Di-o-oxybenzylidenamidopentamethylentetramin*, $C_{19}H_{22}N_6O_2$, wird durch Anwendung von Salicylaldehyd erhalten. Es krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 213°, ist löslich in Chloroform, Alkohol und Aether. Durch Mineralsäuren wird es beim Erwärmen in Formaldehyd, Ammoniak, Hydrazin und Salicylaldehyd gespalten. — *Di-m-nitrobenzylidendiamidopentamethylentetramin*, $C_{19}H_{20}N_8O_4$, bildet sich beim Versetzen einer frisch dargestellten Lösung des Diamidopentamethylentetramins mit einer warmen, wässerigen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd. Die goldgelben Nadeln schmelzen bei 134°, und sind löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. — *Dicinnamylidendiamidopentamethylentetramin*, $C_{23}H_{26}N_6$, bildet hellgelbe Blättchen vom Schmelzp. 207°, ist löslich in Alkohol, Chloroform und Aether. *Versuche mit dem Trinitrosotrimethylentriamin*. Die Darstellung dieses Productes geschah nach dem Verfahren von Mayer. Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen die Formel $CH_2N_2O_3$. — *Reduction des Trinitrosotrimethylentriamins* wurde mit Natriumamalgam ausgeführt, bei gröfseren Mengen mit

Natronlauge und Zinkstaub. Die freie Base konnte nicht rein erhalten werden, dagegen läfst sich die Salicylaldehydverbindung, das *Tri-o-oxybenzylidentriamidotrimethylentriamin*, $(C_8H_8N_2O)_3$, leicht darstellen. Der Körper ist löslich in Chloroform, Aethylenbromid, Benzol, Alkohol, fast unlöslich in Aether. Die weifsen Nadeln schmelzen bei 139 bis 140°. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren oder Eisessig wird er in Hydrazin, Formaldehyd und Salicylaldehyd (bezw. Oxybenzalazin, Schmelzp. 209°) gespalten. — *Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Hexamethylentetramin.* — *Diazobenzolchlorid und Hexamethylentetramin.* Versetzt man eine wässerige Hexamethylentetraminlösung mit einer frisch dargestellten Lösung von Diazobenzolchlorid, so erhält man ein flockiges Product, welches aus Phenolbisdiazobenzol, Schmelzp. 131°, und einem in Aether unlöslichen Körper, $C_{17}H_{20}N_8$, Schmelzp. 228°, besteht. Er wird durch Säuren in Stickstoff, Ammoniak, Formaldehyd und Anilin gespalten. — *Bis-p-nitrodiazobenzolpentamethylentetramin*,

$$C_5H_{10}N_2 < \begin{matrix} N-N=N-C_6H_4-NO_2 \\ N-N=N-C_6H_4-NO_2 \end{matrix},$$

während die vorige Reaction wenig glatt verläuft, entsteht diese Verbindung quantitativ aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und Hexamethylentetramin unter Abspaltung von Formaldehyd. Durch zweimaliges Auskochen mit Alkohol wird das Product gereinigt. Es schmilzt bei 244° unter Zersetzung und hat die Formel $C_{17}H_{18}N_{10}O_4$. Verdünnte Säuren zersetzen es unter Bildung von Stickstoff, Ammoniak, p-Nitranilin und Formaldehyd. — *Bis-m-nitrodiazobenzolpentamethylentetramin*, entsteht ebenso glatt bei Anwendung von m-Nitrodiazobenzolchlorid, Schmelzp. 148°, ist löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren zersetzen es in Stickstoff, Formaldehyd, Ammoniak und m-Nitranilin. — *Pentamethylentetraminbisdiazobenzolsulfosäure* entsteht als Natriumsalz beim Versetzen einer längere Zeit in der Kälte gestandenen Lösung von Diazobenzolsulfosäure (in wenig Wasser gelöst) und Hexamethylentetramin mit Natriumacetat, aus Wasser umkrystallisirt, $C_{17}H_{18}N_8(NaSO_3)_2 + 6H_2O$. Das *Silbersalz* ist ein amorpher, weifser Niederschlag. Das *Kupfer-* und das *Nickelsalz* bilden kleine, dünne Nadeln. Das *Baryumsalz* enthält 3 Mol. Krystallwasser. *Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hexamethylentetramin.* Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von Hexamethylentetramin mit 4 Mol. Benzoylchlorid unter Zusatz von Natronlauge entsteht eine feste, krümelige Masse, welche durch Aufkochen mit Alkohol in ein weifses Pulver sich ver-

wandelt. Die Chloroformlösung desselben liefert beim Versetzen mit Aether ein schön krystallinisches Product, das von 210° an schmilzt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aethylenbromid oder Chloroform läſst es sich in zwei Bestandtheile zerlegen. Die in Aethylenbromid leicht lösliche Verbindung schmilzt bei 220 bis 221° und ist die Tribenzoylverbindung des Trimethylentriamins. Das schwer lösliche Product schmilzt bei 266 bis 267° und ist das *Tribenzoyldiamidodimethylamin*. Dasselbe ist schwer löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Aethylenbromid; es krystallisirt in Rhomboëdern. Durch die Einwirkung des Benzoylchlorids wird das Hexamethylentetramin in zweierlei Weise aufgespalten:

I.

CH_2 / N N / CH_2 CH_2 / N / CH_2 CH_2 / CH_2 / N $+ 3 H_2O =$ $NH_3 + CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O +$ NH / CH_2 / NH / CH_2 / CH_2 / NH

II.

CH_2 / N N / CH_2 CH_2 / N / C CH_2 / CH_2 / N $+ 4 H_2O =$ $CH_2O +$ H_2N NH_2 / CH_2 CH_2 / NH $+ CH_2O + CH_2O + CH_2O + NH_3$

Trimethylentriamin, *Trimethylentrimethyltriamin*. Die aus Formaldehyd und Methylamin nach Henry gewonnene und durch Destillation gereinigte Base liefert mit Pikrinsäure in ätherischer Lösung ein Pikrat vom Schmelzp. 127 bis 128°, aus dessen Zusammensetzung sich ergiebt, daſs die Base die Formel $(CH_2NCH_3)_3$ besitzt. *L. H.*

Paul Duden in Jena. Verfahren zur Darstellung von Hydrazin aus den Nitrosoderivaten des Hexamethylenamins. D. R.-P. Nr. 80466 [1]). — Salpetrige Säure und Hexamethylenamin

[1]) Patentbl. 16, 333.

liefern zwei Nitrosoverbindungen, das *Dinitrosopentamethylentetramin* und *Trimethylentrinitrosamin*. Beide können entgegen der früheren Angabe von Griefs und Harrow[1]) durch die Einwirkung reducirender Mittel leicht zu Amidokörpern reducirt werden, die mit Mineralsäuren Diamid abspalten. Zu dieser Reaction eignen sich besonders Zinkstaub, Eisenfeile, Aluminium-, Magnesiumpulver und Natriumamalgam in alkalischer, ammoniakalischer und essigsaurer Lösung. Die Abscheidung des Hydrazins aus der Reactionsmasse geschieht am zweckmäfsigsten als Benzalazin oder als schwer lösliches Sulfat. *Smdt.*

Delépine. Forschungen über die Constitution des Hexamethylenamins[2]). — Verfasser hat eine Constitutionsformel für diese Base aufgestellt, wobei er sich stützt auf 1. die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der kryoskopischen Methode; 2. die Wirkung von Mineralsäuren; 3. die Wirkung als Base; 4. die Bildung gewisser Additionsderivate; 5. die Bildung von Substitutionsproducten. Die Bestimmung des Molekulargewichtes der Base mit Eisessig als Lösungsmittel ergab die Zahl 130. Eine zweite Bestimmung, einige Augenblicke später ausgeführt, die Zahl 107, eine dritte 100. Eine weitere Bestimmung, so rasch als möglich ausgeführt, gab das Resultat 137. Diese Zahl stimmt vollkommen mit der Formel $C_6H_{12}N_4$, welche 140 verlangt. Die Abnahme des Molekulargewichtes erklärt sich dahin, dafs *Hexamethylenamin*, wenn es mit Eisessig gesättigt wird, nach kurzer Zeit (10 Minuten genügen), in Formaldehyd und Ammoniak zerfällt. — Eine heifse Lösung von Chlorwasserstoff bewirkt ebenfalls einen Zerfall in Formaldehyd und Ammoniak. — Die Alkyljodide geben mit Hexamethylenamin Verbindungen von der Formel $C_6H_{12}N_4 . RJ$. — Wie alle Basen bildet Hexamethylen Doppelverbindungen. Das *Chlorplatinat*, $(C_6H_{12}N_4 . HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, hat eine mit $C_6H_{12}N_4$ übereinstimmende Formel. Das *Tetrabromderivat*, $C_6H_{12}N_4 . Br_4$, verliert die Hälfte seines Bromgehaltes bei gewöhnlicher Temperatur. Es scheinen also keine Doppelverbindungen zu existiren. — Die Base liefert zwei Nitrosoderivate, $(CH_2)_5(NO)_2N_4$ und $C_3H_6N_6O_3$. Verfasser gelangt unter Annahme der Vierwerthigkeit zu folgenden Formeln für diese Körper:

$$\left.\begin{matrix}(CH_2)_5\\(NO)_2\end{matrix}\right\}N_4 \qquad \left.\begin{matrix}(CH_2)_4\\(NO)_4\end{matrix}\right\}N_4$$

Dinitrosopentamethylentetramin Tetranitrosotetramethylentetramin.

[1]) Ber. 21, 2737; JB. f. 1888, S. 1001. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 128—135; Compt. rend. 120, 197—200; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1156 ff.

Dinitrosopentamethylentetramin giebt mit Jod und Brom Verbindungen, welche sehr unbeständig sind. Erstere explodiren leicht und verändern sich nach wenigen Tagen. Durch heifse Salzsäure wird das Dinitrosoderivat übergeführt in Stickstoff, Ammoniak und Formaldehyd. Eisessig wirkt unter Bildung von Hexamethylenamin ein. — Alle diese Thatsachen führen Verfasser zur Annahme folgender Constitutionsformel:

```
        N——CH₂——N
CH₂<  >CH₂ CH₂<  >CH₂.
        N——CH₂——N
```

L. H.

Delépine. Reduction des Hexamethylenamins; Bildung von Trimethylamin [1]). — Wird *Hexamethylenamin* der Wirkung von Zinkstaub und Eisessig ausgesetzt, so erhält man nur Trimethylamin und Ammoniak. Verwendet man an Stelle des Hexamethylenamins Formaldehyd und Ammoniak, so gelangt man zu demselben Resultat. Die salzsaure Lösung, mit Wismuthreagens (Jodwismuth und Jodkalium) versetzt, giebt rothe, hexagonale Blättchen, $[(CH_3)_3NHJ]_3 . 2BiJ_3$. Es wurde die *Platinchloridverbindung* $[(CH_3)_3N . HCl]_2PtCl_4$ dargestellt. Dieselbe bildet orangefarbene Octaëder. Die Reduction kann nach der vom Verfasser vorgeschlagenen Structurformel, wie folgt, erklärt werden:

```
   N——CH₂——N                                                  CH₂  CH₃
CH₂<  >CH₂ CH₂<  >CH₂ + 6 H₂ = N—CH₃ + NH₃ + NH₃ + CH₃—N
   N——CH₂——N                    CH₃  CH₃
```

L. H.

Delépine. Ueber das Hexamethylenamin. Löslichkeit, Hydrat, Bromid, Sulfat, Phosphat [2]). — Hexamethylenamin wird als dem rhombischen System angehörig bezeichnet. Verfasser hat Krystalle erhalten, welche die Form eines Rhombendodekaëders zeigen. Die Base ist löslich in Alkohol, Wasser, Chloroform, Aceton, Benzol, Eisessig etc. — *Hexamethylenaminhydrat*, $C_6H_{12}N_4 . 6H_2O$, bildet sich in Form von gestreiften Prismen, wenn man eine gesättigte Lösung von Hexamethylenamin bei 0° der Krystallisation überläfst. Die Bildung des Hydrats läfst sich erklären nach der Gleichung: $6CH_2O + 4NH_3 = C_6H_{12}N_4 . 6H_2O$. Der Körper schmilzt unter 15°. *Hexamethylenaminsulfat*, $C_6H_{12}N_4 . SO_4H_2 . H_2O$, erhält man als weifse Krystalle vom Schmelzp. 108°, wenn man zu einer alkoholischen Lösung von Hexamethylenamin tropfenweise Schwefelsäure giebt. *Hexamethylenaminphosphat*,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 135—140. — [2]) Daselbst, S. 352—355.

$5 C_6H_{12}N_4 . 6 H_3PO_4 . 10 H_2O$, wird analog dargestellt unter Anwendung von syrupförmiger Phosphorsäure. Die perlmutterglänzenden Krystalle schmelzen bei 188° unter Zersetzung. *L. H.*

Delépine. Ueber Hexamethylenamin. Ammoniumsalze: Jodamylat; Einwirkung von Säuren: Bildung primärer Amine [1]). — *Jodamylat des Hexamethylenamins*, $C_6H_{12}N_4 . C_5H_{11}J$, wird erhalten, indem man einige Zeit ein Gemenge von Amylalkohol, Amyljodid und Base erhitzt. Der Körper bildet weifse Krystalle, löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; sie schmelzen bei 156°. Eine wässerige Lösung dieses Productes, versetzt mit Jodlösung, giebt ein weifses, krystallinisches Pulver, welches bei 127° schmilzt, von der Zusammensetzung $C_6H_{12}N_4 . C_6H_{11}J . J_3$. *Trijodjodmethylat des Hexamethylenamins*, $C_6H_{12}N_4 . CH_3J . J_3$, wird dargestellt wie obige Verbindung, Schmelzp. 144°. *Tetrajodjodäthylat des Hexamethylenamins*, $C_6H_{12}N_4 . C_2H_5J . J_4 + 6 H_2O$, schmilzt bei 67°. — Kocht man das Jodmethylat des Hexamethylenamins mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man nach 20 Minuten eine Lösung, welche mit dem Wismuthreagens einen Niederschlag von hexagonalen, rothen Blättchen der Formel $(CH_3NH_2 . HJ)_3 . (BiJ_3)_2$ liefert. Um festzustellen, dafs der gebildete Körper Monomethylamin sei, wurde das *Chloroplatinat* hergestellt. Die Analyse ergab die Formel $(CH_3 . NH_2 . HCl)_2 . PtCl_4$; gelbe, hexagonale Blättchen. — Führt man die analoge Reaction mit dem Jodamylat aus, so mufs man mehrere Stunden mit Chlorwasserstoffsäure erhitzen. Es bildet sich Amylamin, welches in die *Wismuthverbindung* $(C_5H_{11}NH_2 . HJ)_3 . (BiJ_3)_2$ übergeführt wurde. Das *Chlorplatinat* hat die Formel $(C_5H_{11}NH_2 . HCl)_2PtCl_4$. Sehr wahrscheinlich ist diese Reaction allgemein und man wird mit anderen Salzen des Ammoniums ähnliche Resultate erhalten. *L. H.*

Delépine. Ueber Hexamethylenamin. Einwirkung auf salzsaures Phenylhydrazin [2]). — Hexamethylenamin reagirt in der Kälte mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin. Es entstehen glänzende Nadeln $(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3$, welche bei 183° schmelzen. Dieser Körper wurde von Wellington und Tollens als *Anhydroformaldehydphenylhydrazin* beschrieben. Seine Bildung verläuft nach der Gleichung $C_6H_{12}N_4 + 4(C_6H_5N_2)H_3 . HCl = 2(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3 + 4 NH_4Cl$. *L. H.*

Delépine. Verbindungen des Hexamethylenamins mit Silber-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 355—361; Compt. rend. 120, 501—502. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 492—494; Compt. rend. 120, 743—745.

nitrat, -chlorid und -carbonat[1]). — Ueber diese Arbeit wurde bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet[2]). *L. H.*

Delépine. Verbindung des Hexamethylenamins mit Wismuthjodid[3]). — Verfasser stellte diese Verbindung dar, indem er eine wässerige Lösung von Hexamethylenamin in einen Ueberschufs einer Auflösung von saurem Wismuthsulfat und Jodkalium brachte. Es wurde ein orangefarbener Niederschlag erhalten, der aus quadratischen Krystallen besteht und sich langsam in rothe Nadeln umwandelt. Die Analysen stimmen auf die Formel $5(C_6H_{12}N_4 . HJ) . 3(BiJ_3 . JH) + 12H_2O$ oder $5(C_6H_{12}N_4 . HJ) . 3(BiJ_4H . 4H_2O)$. *L. H.*

Delépine. Mercurichlorid- und Mercurijodidverbindungen des Hexamethylenamins[4]). — *Mercurichloridverbindung*, $C_6H_{12}N_4 . 2HgCl_2 . H_2O$, wird erhalten, wenn man zu einer wässerigen Lösung von *Hexamethylenamin* eine kalte Lösung von Mercurichlorid giebt. Dieser Körper bildet weifse Nadeln, welche bei 208° schmelzen. Durch Aufnahme von Brom entsteht ein gelbliches Pulver, $C_6H_{11}N_4 . Br_2 . 2HgCl_2 . H_2O$. — Versetzt man eine wässerige Lösung der obigen Mercurichloridverbindung mit Salzsäure, so erhält man weifse Nadeln, $C_6H_{12}N_4 . HCl . 2HgCl_2 . H_2O$, vom Schmelzp. 165°. Dieser Körper nimmt ebenfalls Brom auf. — Bringt man zu einer siedenden Hexamethylenaminlösung, welche Chlorammonium enthält, eine concentrirte Mercurichloridlösung mit Chlorammonium, so erhält man weifse, prismatische Krystalle der Formel $(C_6H_{12}N_4 . 2HgCl_2 . H_2O)_2 + (NH_4Cl . HgCl_2 . H_2O)$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° zerfallen die Mercurichloridverbindungen nach folgender Gleichung: $C_6H_{12}N_4 . 2HgCl_2 + 8H_2O = 6CH_2O + 2HgO + 4NH_4Cl$. *Mercurijodidverbindung*, $C_6H_{12}N_4 . 2HgJ_2 . H_2O$, wird erhalten, wenn man zu einer wässerigen Lösung von Hexamethylenamin einen Ueberschufs des Tanretschen Reagens (Lösung von Kaliumquecksilberjodid und Essigsäure) fügt und dann kocht. Gelbe, schuppenförmige Krystalle, welche bei 156° schmelzen. *L. H.*

R. Cambier und A. Brochet. Ueber das Hexamethylentetramin[5]). — *Hexamethylentetramin* wird dargestellt, indem man zu einer Lösung käuflichen Formaldehyds Ammoniak fügt. Nach einigen Stunden destillirt man unter vermindertem Druck. Von

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 73—77. — [2]) JB. f. 1894, S. 1157 f. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 13, 351—352; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1158 f. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 13, 494—497; Compt. rend. 120, 743—745. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 13, 209—214; Compt. rend. 120, 105—107.

den Eigenschaften der Base erwähnen die Verfasser: 1. Die Bildung von Jod- und Bromadditionsproducten, $C_6H_{12}N_4X_2$ und $C_6H_{12}N_4X_4$. Letztere sind weniger stabil und geben leicht Halogen ab. 2. Salpetrige Säure reagirt mit Hexamethylentetramin unter Bildung von *Dinitrosopentamethylentetramin*, $C_6H_{12}N_4 + 2N_2O_3 = C_5H_{10}N_4(NO)_2 + CO_2 + N_2O + H_2O$. Diese Verbindung wird durch Einwirkung von Säuren zerstört unter Bildung von Stickstoff, Ammoniak und Formaldehyd: $C_5H_{10}N_4(NO)_2 + 3H_2O = 5CH_2O + 2NH_3 + N_4$. Ein Ueberschufs an salpetriger Säure reagirt unter Bildung von *Trinitrosotrimethylentriamin*, $C_3H_6N_3(NO)_3$, welches wieder unter Einflufs von Säuren zerfällt in Stickstoff und Formaldehyd. 3. Die Base zerfällt, mit Säuren behandelt, in Ammoniak und Formaldehyd. Die von Trillat angegebene Structurformel:

$$CH_2\!<\!\begin{matrix}N{=}CH_2\\N{=}CH_2\end{matrix}$$

läfst keine Erklärung für die Existenz von Additionsderivaten zu. Die von Trillat beobachtete Bildung von Monomethylamin bei Reduction der Base mit Zink- und Salzsäure ist der Einwirkung der letzteren zuzuschreiben. — Die von Delépine angegebene Structurformel[1]) hat nach Ansicht der Verfasser den Nachtheil, 1. dafs die vier Stickstoffatome dieselbe Werthigkeit besitzen, was im Widerspruch steht mit der Existenz eines einzigen Chlorhydrats, Bromhydrats, Chloroplatinats, Jodmethylats u. s. w.; 2. dafs sie keine Doppelbindungen besitzt. Zur Erklärung der Bildung von Di- und Tetrajod- und Bromadditionsproducten ist die Annahme des Vorhandenseins von einem oder zwei fünfwerthigen Stickstoffatomen nöthig; 3. dafs sie die Erklärung für die Bildung des Trinitrosotrimethylentriamins nicht zuläfst. — Diese Ueberlegungen und die eigenen Forschungen haben die Verfasser dahin geführt, dem Hexamethylentetramin folgende Structurformel zu geben:

$$N\!\begin{matrix}\diagup CH_2{-}N{=}CH_2\\ -CH_2{-}N{=}CH_2\\ \diagdown CH_2{-}N{=}CH_2\end{matrix}$$

Nach dieser Formel läfst sich leicht die Bildung von Dinitrosopentamethylentetramin und Trinitrosotrimethylentriamin erklären.

L. H.

R. Cambier und A. Brochet. Einwirkung des Formaldehyds auf die Amine und ihre Salze[2]). — I. Einwirkung auf Ammoniak.

---

[1]) Vgl. diesen JB., S. 1394. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 392—418; Compt. rend. 120, 449—452.

Bringt man Formaldehyd zu einer Lösung von Ammoniak, so erhält man *Hexamethylentetramin.* Diese Base ist der Wirkung von Wärme gegenüber ziemlich stabil. In Wasser löst sie sich unter Bildung von *Hydraten.* Von den letzteren haben die Verfasser eines isolirt. Läfst man eine bei 15° gesättigte Lösung längere Zeit stehen, so bilden sich grofse Prismen, $C_6H_{12}N_4 . 6H_2O$. — II. Einwirkung der Säuren auf Hexamethylenamin und seine Verbindungen. Alle Derivate des *Hexamethylenamins* und dieses selbst zersetzen sich leicht, nicht nur, wenn ein Ueberschufs von Säure vorhanden, sondern auch, wenn die Menge der letzteren nicht genügt zur Bildung eines neutralen Salzes. Beim Erhitzen bildet sich Monomethylamin. Diese wichtige Reaction verläuft quantitativ nach der Gleichung: $C_6H_{12}N_4 + 4HCl + 4H_2O = 4(CH_3 . NH_2 . HCl) + 2CO_2$. Diese Wirkung kann mit allen Säuren bei Siedetemperatur beobachtet werden. — III. Basicität des Hexamethylentetramins. Die Verbindung ist, nach ihren Salzen zu schliefsen, einbasisch. Die Bildung des Nitrats, $(C_6H_{12}N_4) . (HNO_3)_2$, stellt diese Basicität in Frage. Zur Aufklärung wurden die mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure gebildeten Verbindungen studirt. — Sulfate. Schwefelsäure und die Base, beide in alkoholischer Lösung, ergeben das *neutrale Sulfat*, $(C_6H_{12}N_4)_2SO_4H_2$, weiteres Hinzufügen von Säure giebt das *saure Sulfat*, $(C_6H_{12}N_4)SO_4H_2$. Aus den Analysen geht hervor, dafs die Hälfte der vorhandenen Säure als freie Säure wirkt. — Chlorhydrate. *Neutrales Chlorhydrat*, $C_6H_{12}N_4 . HCl$, ist als das einzige Salz erwähnt worden, welches sich bilden kann. Es wirkt nicht auf Methylorange. *Saures Chlorhydrat*, $C_6H_{12}N_4 . 2HCl$, ist eine molekulare Verbindung zwischen Salzsäure und neutralem Chlorhydrat. — Nitrate. *Neutrales Nitrat*, $C_6H_{12}N_4 . HNO_3$, wurde erhalten durch Zugabe von alkoholischer Salpetersäure zu Hexamethylenamin. Aus der Erforschung der Salzbildungen ergiebt sich, dafs das Hexamethylenamin einbasisch ist. Chromate. *Bichromat des Hexamethylens*, $Cr_2O_7H_2(C_6H_{12}N_4)_2$, ist leicht löslich in Wasser, von brauner Farbe und zersetzt sich bei 230°. *Hexamethylenamintetrachromat*, $Cr_4O_{13}H_2(C_6H_{12}N_4)_2$, explodirt sehr leicht. — IV. Einwirkung des Formaldehyds auf salzsaures Hydroxylamin. Die neutralen Lösungen beider gemengt, geben eine sauer reagirende Flüssigkeit. Es hat sich Formaldoxim, $CH_2{=}NOH$, bezw. Trioximidomethylen, $(CH_2 . NOH)_3$, gebildet: $NH_4OCl + CH_2O = CH_2{=}NOH + H_2O + HCl$. Beim Kochen entwickelt schon das Gemenge Formaldehyd und salzsaures Hydroxylamin Geruch nach Cyanwasserstoff: $(CH_2 . NOH)_3 = 3HCN + 3H_2O$. —

V. Einwirkung des Formaldehyds auf salzsaures Monomethylamin. Giebt man zu salzsaurem Methylamin einen Ueberschufs an Formaldehyd, so wird die Flüssigkeit sauer. Es ist nichts mehr von diesem Salz in Lösung. Die durch Einwirkung beider erhaltene Base ist das *Trimethyltrimethylentriamin*, $(CH_3.N.CH_2)_3$. Diese Base verbindet sich heftig mit den Alkyljodiden. Sie bildet ein *Chlorhydrat* vom Schmelzp. 120°. Dieses Salz giebt ein *Chloroplatinat*, $[(CH_3.NCH_2HCl)_2PtCl_4]_3$. — VI. Einwirkung des Formaldehyds auf Chlorammonium. Aus den Resultaten der Versuche ergiebt sich, dafs Ammoniumchlorid in 10proc. Lösung in Gegenwart eines Ueberschusses von Formaldehyd eine gewisse Menge Salzsäure gleich 1,5 Proc. der Lösung verlangt, um gänzlich in ein Salz des *Trimethylentrimethylamins* übergeführt zu werden. Wird diese Grenze überschritten, so bleibt unangegriffenes Salz zurück; wird sie nicht erreicht, so befindet sich in der Lösung eine Base, welche mehr Aldehyd enthält als Trimethylentriamin. Wendet man einen Ueberschufs an Chlorammonium an, so ist stets unverbundenes Aldehyd vorhanden. Erhitzt man ein Gemenge von Formaldehyd und Chlorammonium, so entwickelt sich reichlich Kohlendioxyd. Die Flüssigkeit enthält ein Gemenge von Methylaminchlorhydrat und den entsprechenden Methylenbasen. Ist Ammoniumchlorid im Ueberschufs, so erhält man das Salz des Monomethylamins, welches nur etwas Trimethylentrimethyltriamin einschliefst. Ist der Aldehyd im Ueberschufs, so gelangt man zum Trimethylamin. Salzsaures Monomethylamin mit Formaldehyd erhitzt, verhält sich ebenso. — VII. Wirkung des Formaldehyds auf andere Ammoniaksalze. Mit dem Sulfat wird *Trimethylaminsulfat* erhalten. Das Carbonat entwickelt Kohlendioxyd und man erhält *Hexamethylenamin.* Mit dem Benzoat bildet sich in der Wärme *Monomethylamin.* Nitrat und Chromat wirken ebenso. Das Cyanid bildet *Methylenamidoacetonitril.* — VIII. Wirkung auf Anilin und sein Chlorhydrat. Es wurde das Molekulargewicht der Verbindung *Triphenyltrimethylentriamin*, $C_{21}H_{21}N_3$, bestimmt und die Zahlen 311, 312 erhalten. Formaldehyd, mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Anilin behandelt, giebt das salzsaure Salz obiger Verbindung. — IX. Beziehungen zwischen den Methylbasen und der Reihe der Isocyanürsäure. Die im Vorausgegangenen beschriebenen Basen haben die dreifache Formel, welche sich von dem sechsgliedrigen Ringe I ableitet. Die mit den Fettbasen und dem Anilin erhaltenen Derivate haben die Formeln II und III:

I. NH, CH_2 CH_2, NH NH, CH_2

II. NCH_3, CH_2 CH_2, CH_3N NCH_3, CH_2

III. NC_6H_5, CH_2 CH_2, C_6H_5N NC_6H_5, CH_2

Verfasser vergleichen diese Formeln der Basen mit den für Melamin (IV) und Isocyanürsäure (V) angegebenen Formeln, in welchen der gleiche Kern vorkommt. Diese Verbindungen haben auch ähnliche Bildungsweisen, da sie sich unter den Einwirkungsproducten von Ammoniak auf Kohlenoxychlorid befinden:

IV. $N.NH$, CH_2 CH_2, $NH.N$ $N.NH$, CH_2

V. NH, CO CO, NH NH, CO

Die NH-Gruppe reagirt basisch, wenn sie sich zwischen zwei CH-Gruppen befindet, sauer zwischen zwei CO-Gruppen. Unter dem Einflufs oxydirender Mittel, sogar schon beim Stehen an der Luft, entstehen Carbylaminderivate, z. B.: $(C_6H_5NCH_2)_3 + 3O = 3H_2O + 3(C_6H_5N.C)$. Bei der Einwirkung von HCN lagert sich CN an CH_2 an: $(C_6H_5NCH_2)_3 + 3HCN = 3C_6H_5NHCH_2CN$. Die Verfasser werden diese Reaction noch auf andere Basen zur Darstellung gemischter Amine ausdehnen. *L. H.*

A. Brochet und R. Cambier. Einwirkung von Formaldehyd auf Ammoniumsalze [1]). — Fügt man zu einer Chlorammoniumlösung Formaldehyd, so wird die Flüssigkeit stark sauer. Neutralisirt man die frei werdende Säure mit Kreide, so entsteht schliefslich eine Lösung von *Hexamethylenamin*. Wenn man aber Hexamethylenamin andererseits in überschüssiger Salzsäure löst und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst, so kann man nach einiger Zeit eine nahezu theoretische Menge von Chlorammonium sammeln. Zwischen Ammoniak und Hexamethylenamin werden eine oder mehrere Basen entstehen, die den Uebergang bilden, in Wirklichkeit sich aber nicht isoliren lassen, deren Existenz aber sehr wahrscheinlich gemacht wird 1. durch das acidimetrische Studium der Lösung, sowie 2., indem man diese Basen in unlösliche Verbindungen, Chloroplatinate oder Nitrosoderivate überführt. Hierdurch gelang es, die Bildung von Tri-

[1]) Compt. rend. 120, 557—560.

methylentriamin und Pentamethylentetramin festzustellen. Läfst man Formaldehyd auf Chlorammonium in der Wärme einwirken, so entsteht, ganz gleichgültig, ob der Aldehyd im Ueberschufs oder nicht als solcher vorhanden ist, zunächst Trimethylentriamin, mit welchem dann der Formaldehyd weiter reagirt unter Bildung von Monomethylaminchlorhydrat gemäfs der Gleichung $2(CH_2.NH.HCl)_3 + 3CH_2O = 3H_2O + 6(CH_3.NH_2.HCl) + 3CO_2$. Das Methylamin bildet sich quantitativ. Die Einwirkung des Aldehyds auf andere Ammoniumsalze ist in der Abhandlung nur kurz skizzirt. *Tr.*

Amidoderivate von Alkoholen, Säuren, Aldehyden und Ketonen.

Ernst Schmidt. Notiz über das Cholin[1]). — Veranlafst durch eine Bemerkung von Gulewitsch[2]) in seiner Abhandlung über Cadaverin und Cholin aus faulem Pferdefleisch weist Verfasser darauf hin, dafs er bereits vor mehreren Jahren[3]) die Unrichtigkeit von Gram's[4]) Angaben bezüglich des behaupteten leichten Ueberganges von Cholin in Neurin dargethan habe[5]). *O. H.*

S. Bookman. Ueber β- und γ-Aethoxybutylamin[6]). — I. Zur Darstellung des β-Aethoxybutylamins diente der Aethylchloräther[7]), $CH_2Cl.CH(OC_2H_5).CH_2.CH_3$, als Ausgangsmaterial. Nach Gabriel's Methode[8]) mit Phtalimidkalium liefs sich das Halogen des Aethers nicht gegen Amid austauschen; bis 180° fand keine Einwirkung statt, und bei höherer Temperatur bildeten sich theerige Massen. Deshalb wurde der Aethylchloräther mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 140° erhitzt. Dabei entstanden neben einander Mono- und Di-β-äthoxybutylamin, die durch fractionirte Destillation getrennt wurden. Das *β-Aethoxybutylamin*, $C_2H_5.CH(OC_2H_5).CH_2.NH_2$, ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von starkem Amingeruch, dem spec. Gew. 0,8505 bei 16° und dem Siedep. 139 bis 141°. In Wasser ist es etwas löslich, weniger in Alkalilaugen. Das *Hydrochlorid* der Base krystallisirt in zerfliefslichen, weifsen Tafeln und bildet mit Platinchlorid ein leicht lösliches *Platindoppelsalz*. Das *Pikrat*, $C_6H_{15}NO, C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in feinen citronengelben

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 364. — [2]) JB. f. 1894, S. 1165. — [3]) JB. f. 1891, S. 838. — [4]) JB. f. 1886, S. 1867; vgl. ebenda, S. 1753. — [5]) Siehe ferner G. Nothnagel, JB. f. 1894, S. 1171 ff. — [6]) Ber. 28, 3111—3121; vgl. JB. f. 1894, S. 2135; Gabriel u. Posner, Ber. 27, 3509. — [7]) JB. f. 1862, S. 393; f. 1867, S. 544. — [8]) JB. f. 1888, S. 979.

Nadeln und schmilzt bei 156°. Mit Phenylsenföl vereinigt sich die Base zu *β-Aethoxybutylphenylthioharnstoff*, $C_2H_5.CH(OC_2H_5).CH_2.NH.CS.NH.C_6H_5$, welcher aus Alkohol in glänzenden weifsen Nadeln vom Schmelzp. 94° krystallisirt. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150 bis 160° wurde das β-Aethoxybutylamin in *β-Chlorbutylamin*, $C_2H_5.CHCl.CH_2.NH_2$, übergeführt. Das *Platindoppelsalz*, $2C_4H_8ClNH_2, H_2PtCl_6$, dieser Basis krystallisirt aus heifsem Wasser in gelben Plättchen; das *Pikrat*, $C_4H_8ClNH_2, C_6H_3N_3O_7$, bildet hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 142°. Die chlorirte Base ist wenig reactionsfähig und das Chlor darin fest gebunden; wenn sie aber mit Kalilauge im Einschlufsrohr bei 100° erhitzt wird, so geht sie unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in eine stark ammoniakalische, unter 100° siedende ungesättigte Basis über, welche Verfasser auf etwas unsichere Gründe hin für identisch mit dem *α-Crotylamin*, $CH_3.CH:CH.CH_2.NH_2$, Schindler's[1]) hält. Die ungesättigte Basis entfärbt Bromwasser und verbindet sich mit Chlorwasserstoff wieder zu β-Chlorbutylamin. Ihr *Platindoppelsalz*, $2C_4H_9N, H_2PtCl_6$, schmilzt bei 195 bis 196° unter Zersetzung. Durch Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 150° wurde das β-Aethoxybutylamin in *β-Brombutylamin*, $C_2H_5.CHBr.CH_2.NH_2$, umgewandelt, das ein zerfliefsliches, krystallinisches Hydrobromid giebt und ein in kaltem Wasser schwer lösliches, in gelben Nadeln krystallisirendes *Pikrat*, $C_4H_8BrNH_2, C_6H_3N_3O_7$, welches bei 150 bis 151° unter Bräunung schmilzt und sich gegen 210° zersetzt. Bei der Behandlung des β-Brombutylamins mit Benzoylchlorid und Kalilauge entstand eine weifse, teigartige Masse, höchst wahrscheinlich *β-Brombutylbenzamid*; denn durch Zersetzung derselben mit Alkali und Destillation mit Wasserdampf wurde *β-Aethyl-μ-phenyloxazolin*[2]), $C_2H_5.\underbrace{CH.CH_2.N:C}_{O}.C_6H_5$, als ölige, stechend riechende Basis erhalten, deren *pikrinsaures Salz*, $C_{11}H_{13}NO, C_6H_3N_3O_7$, in langen Nadeln vom Schmelzp. 168° krystallisirt. Mit Schwefelkohlenstoff lieferte das β-Brombutylamin das erwartete *β-Aethyl-μ-mercaptothiazolin*[3]), $C_2H_5.\underbrace{CH.CH_2.N:C}_{S}.SH$, als weifse krystallinische Masse, die bei der Oxydation mit Bromwasser in *β-Aethyltaurin*, $C_2H_5.CH(SO_2H).CH_2.NH_2$, überging. Das Aethyltaurin ist ein weifses, krystal-

[1]) JB. f. 1891, S. 1168. — [2]) Vgl. JB. f. 1890, S. 965. — [3]) Vgl. JB. f. 1889, S. 784.

linisches Pulver, das sich in Wasser löst, durch Alkohol und Aether gefällt wird und sich bei 285° zersetzt. — *Di-β-äthoxybutylamin*, $[C_2H_5.CH(OC_2H_5).CH_2]_2NH$, ist eine wasserhelle, schwach lichtbrechende Flüssigkeit mit einem an Kräuter erinnernden Geruch, dem spec. Gew. 0,87 bei 16° und dem Siedep. 230° unter 760 mm Druck. Das Amin bildet ein gut krystallisirendes Hydrochlorid und ein in feinen, orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 113° krystallisirendes *Goldsalz*, $C_{12}H_{27}O_2N, HAuCl_4$. Das *Pikrat* fällt in Form gelber, bei 83 bis 85° schmelzender Prismen. Das *Di-β-äthoxybutylnitrosamin*, $(C_6H_{13}O)_2N.NO$, ist ein dickliches, mit Wasserdampf flüchtiges, für sich bei 259° siedendes Oel. Beim Erhitzen des *Di-β-äthoxybutylamins* mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° bildet sich aufser theerigen Nebenproducten etwas *Di-β-chlorbutylamin*, $(C_4H_8Cl)_2NH$, woraus ein *Goldsalz*, $(C_4H_8Cl)_2NH_2Cl, AuCl_3$, in röthlich gelben, schwer löslichen Nadeln vom Schmelzp. 170 bis 171° bereitet wurde. Durch Erhitzen mit Kalilauge wird das Dichlorbutylamin in eine ungesättigte Base übergeführt. Diese wurde in etwas gröfserer Menge durch Destillation von *Di-β-brombutylamin*, $(C_4H_8Br)_2NH$, mit concentrirter Kalilauge dargestellt. Das so erhaltene *Dicrotylamin*, $(C_4H_7)_2NH$, riecht stark, entfärbt in saurer Lösung Bromwasser und giebt ein aus heifsem Wasser in gelben Säulen krystallisirendes *Pikrat*, $(C_4H_7)_2NH, C_6H_3N_3O_7$, welches bei 172 bis 173° schmilzt und sich bei 225° zersetzt. — II. *γ-Aethoxybutylamin.* In der Absicht, zum δ-Aethoxybutylamin zu gelangen, wurde γ-Chlorbutyronitril[1]), $Cl(CH_2)_3CN$, in alkoholischer Lösung mit Natrium reducirt. Dabei entstand einerseits *n-Butylamin*, $C_4H_9NH_2$, vom Siedep. 76°, woraus ein bei 147° schmelzendes *Pikrat*, $C_4H_9NH_2, C_6H_3N_3O_7$, in gelben Krystallen bereitet wurde; andererseits ein *γ-Aethoxybutylamin*, $C_2H_5O.C_4H_8.NH_2$, als stark ammoniakalisch riechende, bei 148° siedende Flüssigkeit. Die letztere bildet mit Salzsäure und Schwefelsäure sehr leicht lösliche Salze; das *Oxalat* krystallisirt aus Alkohol in kleinen Würfeln vom Schmelzp. 198 bis 200°. Das hellgelbe, krystallisirte *Chloroplatinat*, $2C_6H_{15}NO, H_2PtCl_6$, schmilzt bei 190°. Der aus der Base mit Phenylsenföl bereitete *γ-Aethoxybutylphenylthioharnstoff*, $C_2H_5O.C_4H_8.NH.CS.NH.C_6H_5$, krystallisirt aus alkoholischer Lösung in Nadeln vom Schmelzp. 91 bis 92°. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr wird die Basis in Wasser, Aethylchlorid und *chlorwasserstoffsaures*

[1]) JB. f. 1890, S. 1734.

γ-Chlorbutylamin, $CH_3.CHCl(.CH_2)_2NH_2Cl$, zerlegt. Aus letzterem wurde ein in gelben Nadeln krystallisirendes, bei 147° schmelzendes *Pikrat*, $C_4H_9Cl, C_6H_3N_3O_7$, dargestellt. Dafs das Aethoxybutylamin die Aethoxylgruppe in der *γ*- und nicht in der *δ*-Stellung enthält, ergab sich aus einer Vergleichung der Basis und ihrer Derivate mit dem gleichzeitig im nämlichen Laboratorium auf anderem Wege von Luchmann[1]) dargestellten *γ*-Aethoxybutylamin, $CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CH_2.NH_2$, und seinen Abkömmlingen. Man mufs daher annehmen, dafs aus dem *γ*-Chlorbutyronitril durch das Natriumalkoholat zunächst Chlorwasserstoff abgespalten und Allylcyanid, $CH_2:CH.CH_2.CN$ (bezw. Crotonsäurenitril, $CH_3.CH:CH.CN$), gebildet werde, welches durch Aufnahme der Elemente des Alkohols in Allylcyanidalkoholat, $CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$, übergeht und schliefslich zu *γ*-Aethoxybutylamin reducirt wird. *O. H.*

Wilhelm Traube. Ueber Isonitramin- und Oxazofettsäuren[2]). — Wie Verfasser früher[3]) berichtet hat, entstehen bei Einwirkung von Stickoxyd auf Ketone, Acetessigester u. s. w. in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat Verbindungen, in welchen ein oder zwei Wasserstoffatome durch die Gruppe HN_2O_2 ersetzt sind und die er als *Isonitramine* bezeichnet hat. Die bisher dargestellten Verbindungen waren nur in ihren Salzen beständig. Die Isonitraminacetessigester werden von Alkalien leicht verseift, indem gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten wird. Man gelangt in der Weise zu Isonitraminfettsäuren, welche verhältnifsmäfsig beständig sind. Sie sind zweibasische Säuren, die meist syrupförmige Consistenz besitzen, aber gut krystallisirende Salze bilden, welche explosiv sind. Ihr chemisches Verhalten läfst sich ungefähr gleich gut durch eine der Formeln

$$R.N\begin{cases}NO\\OH\end{cases} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}R.N-N.OH\\ \diagdown\ \diagup \\ O\end{matrix}$$

ausdrücken. Sie scheinen zu derselben Classe zu gehören, wie die Körper, welche bei Einwirkung von salpetriger Säure auf substituirte Hydroxylamine entstehen[4]). — *Isonitraminacetessigester*, $CH_3.CO.CH(N_2O_2H).CO_2C_2H_5$, wird als Natriumverbindung am besten erhalten, wenn man die alkoholische Lösung des Esters mit 1 Mol. Natriumäthylat versetzt, die Lösung nahezu mit Stickoxyd sättigt und dann ein zweites Molekül Aethylat hinzufügt.

[1]) Vgl. JB. f. 1896, S. 892. — [2]) Ber. 28, 1785—1797. — [3]) JB. f. 1894, S. 1160 ff. — [4]) Behrend, Ann. Chem. 236, 217; Wohl, Ber. 27, 1435; Bamberger, Ber. 27, 1553; JB. f. 1894, S. 1281 f.

Die Natriumverbindung ist sehr unbeständig. In wässeriger Lösung wird sie von Kohlensäure völlig und in complicirter Weise zersetzt. Fügt man zu der die Natriumverbindung enthaltenden Reactionsflüssigkeit Natronlauge und erwärmt, so spaltet sich das Acetessigesterderivat unter Bildung von *Isonitraminessigsäure*, $HO_2N_2.CH_2.CO_2H$. Man fällt die Säure als Calcium- oder besser Bleisalz aus. Das *Calciumsalz* besitzt die Zusammensetzung $\underbrace{O_2N_2.CH_2.CO_2}_{Ca}.2H_2O$ und krystallisirt in schwer löslichen Prismen. Das Ammoniumsalz enthält nur 1 Mol. Ammoniak. Die aus dem Silbersalz erhaltene freie Säure ist in Wasserlösung beständig und bleibt beim Verdunsten der Lösung im Vacuum als Syrup zurück. Bei der Reduction in alkalischer Lösung entsteht Hydrazin, in saurer Lösung bildet sich Amidoessigsäure neben Ammoniak. — Entsprechend wurde aus Methyl- und Aethylacetessigester die *Isonitraminpropionsäure*, $HO_2N_2.C(CH_3)H.CO_2H$, und *Isonitraminbuttersäure*, $HO_2N_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. Auch *Isonitraminvaleriansäure*, $HO_2N_2.C(C_3H_7)H.CO_2H$ und *Isonitraminphenylpropionsäure*, $C_6H_5.CH_2.CH(N_2O_2H).CO_2H$, wurden dargestellt. Die letztgenannte Säure ist krystallisirt und in Wasser schwer, in Aether leicht löslich. Sie schmilzt bei 72° und zeigt die Liebermann'sche Reaction. Malonsäureester absorbirt bei Gegenwart von Natriumäthylat Stickoxyd mit gröfserer Energie als die Acetessigester. Das hierbei gebildete Natriumsalz besitzt die Zusammensetzung $ON_2.C(CO_2Na)_2$ und ist das Salz der *Oxazomalonsäure*, welche nach dem Verfasser secundär aus der Isonitraminmalonsäure entsteht:

$$\begin{matrix}HO_2N_2\\H\end{matrix}\!\!>C(CO_2H)_2 = H_2O + ON_2:C(CO_2H)_2.$$

Sämmtliche Salze der Oxazomalonsäure sind explosiv. Die freie Säure wurde nicht krystallisirt erhalten. — *Diisonitraminbenzylcyanid*, $C_6H_5.C(N_2O_2H).CN$, entsteht als Natriumsalz beim Sättigen einer mit Natriumäthylat versetzten Lösung von Benzylcyanid mit Stickoxyd. Seine Salze werden schon von Essigsäure völlig zersetzt. Es entsteht hierbei glatt Isonitrosobenzylcyanid. *Ht.*

Wilhelm Traube. Ueber die Constitution der Isonitramine[1]). — Verfassers Vermuthung, dafs die Isonitramine zu derselben Classe wie die aus monosubstituirten Hydroxylaminen beim Behandeln mit salpetriger Säure gewonnenen Körper gehören, hat sich bei weiterer Untersuchung derselben bestätigt. Sie liefern

[1]) Ber. 28, 2297—2302.

nämlich beim Kochen mit Mineralsäuren Amidoxylsäuren: $HO_2N_2 . CH_2 . CO_2H + H_2O = HO . NH . CH_2 . CO_2H + HNO_2$, welche wiederum durch salpetrige Säure in Isonitraminsäuren verwandelt werden. Ihre Constitution wird durch die Formel

R . N—N . OH
\\ /
O

ausgedrückt. — Wird die Lösung der Isonitraminessigsäure mit Salzsäure gekocht, so gewinnt man die *Amidoxylessigsäure*, $HO . NH . CH_2 . CO_2H$. Aus Alkohol krystallisirt sie in rhombischen Tafeln, welche bei 135° schmelzen und in Wasser schwer, in Alkalien und Säuren leicht löslich sind. Sie wirkt, wie alle Amidoxylsäuren, stark reducirend und unterscheidet sich hierdurch scharf von der isomeren Hydroxylaminessigsäure. Die in entsprechender Weise gewonnene *Amidoxylvaleriansäure*, $HO . NH . CH(C_3H_7) . CO_2H$, ist mit der von v. Miller und Plöchl[1]) aus Normalbutyroxim erhaltenen Säure identisch. *Amidoxylphenylpropionsäure*, $C_6H_5 . CH_2 . CH(NH . OH) . CO_2H$, schmilzt bei 157 bis 158°. Bei ihrer Bildung entsteht als Nebenproduct eine in Alkohol fast unlösliche Substanz, C_8H_8NO. *Ht.*

Franz Weifs. Ueber die Anhydroester der α-Aminosäuren und eine Synthese der Mercaptursäuren[2]). — In einer vorläufigen Mittheilung über diesen Gegenstand[3]) hat der Verfasser schon erwähnt, dafs Hippursäurephenylester durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid in einen *Anhydrohippursäurephenylester*, $C_{15}H_{11}NO_2$, vom Schmelzp. 42°, übergeht. In ähnlicher Weise entsteht aus Hippursäureäthylester ein *Anhydrohippursäureäthylester*, $C_{11}H_{11}NO_2$, welcher in Wasser sehr schwer löslich ist, von Aether und Alkohol leichter aufgenommen wird, in Nadeln krystallisirt und bei 58° schmilzt. Von Alkalien wird der Ester nicht angegriffen, von Salzsäure aber leicht in Hippursäure und Alkohol gespalten. Für diese Ester nimmt der Verfasser die Constitution

HC C(OR)
\\ /
$N . CO . C_6H_5$

an, wonach sie analog mit der bei Einwirkung von Benzaldehyd auf Hippursäure gewonnenen Verbindung zusammengesetzt wären[4]). Läfst man Phosphorpentachlorid auf Anhydrohippursäurephenylester einwirken und zersetzt das Product mit Wasser, so entsteht *Oxyhippursäurephenylester*, $C_6H_5 . CO . NH . CH(OH) . CO_2C_6H_5$, der,

---

[1]) Ber. 26, 1545; JB. f. 1893, S. 940. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 407—434. — [3]) JB. f. 1893, S. 1262. — [4]) JB. f. 1893, S. 1262.

aus Wasser umkrystallisirt, in Nädelchen anschiefst, welche bei 170° schmelzen. Beim Erhitzen mit Alkalien zerfällt die Substanz unter Bildung von Phenol, Benzoësäure, Ammoniak und Oxalsäure. Läfst man Natronlauge sehr vorsichtig bei 25 bis 30° einwirken, so entstehen als Spaltungsproducte zunächst Benzamid, Phenol und geringe Mengen einer als Glyoxylsäure erkannten Säure. Mit Essigsäureanhydrid liefert der Ester *Acetyloxyhippursäurephenylester*, $C_6H_5.CO.NH.CH(O.C_2H_3O).CO_2C_6H_5$, vom Schmelzp. 171 bis 173°. — Aehnlich wie die Hippursäureester verhält sich der *Benzoylamidopropionsäurephenylester*, $CH_3.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2C_6H_5$ (Schmelzp. 133°). Phosphoroxychlorid führt ihn in *Anhydrobenzoylamidopropionsäurephenylester*:

$$C_6H_5.CO.N{=}C.CH_3, \quad \diagdown\!\!/\!\!/ \quad C(OC_6H_5)$$

über. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in grofsen, tafelförmigen Krystallen und schmilzt bei 41 bis 42°. In seinem Verhalten zu Phosphorpentachlorid unterscheidet sich der Körper von dem entsprechenden Anhydrohippursäureester. Bei der Zersetzung des Reactionsproductes mit Wasser entsteht nämlich hier eine chlorhaltige Verbindung, *Benzoylamido-α-chlorpropionsäurephenylester*, $CH_3.CCl(NH.CO.C_6H_5).CO_2C_6H_5$ (Schmelzp. 137°). In seinem Verhalten gegen Alkalien erinnert er an den Oxyhippursäurephenylester. Der chlorhaltige Ester läfst sich zur Synthese der Mercaptursäuren benutzen. Mit der Natriumverbindung des Bromphenylmercaptans in alkoholischer Lösung setzt er sich zu *Bromthiophenyl-α-benzoylamidopropionsäurephenylester*, $CH_3.C(S.C_6H_4Br)(NH.CO.C_6H_5).CO_2C_6H_5$, um. Diese aus Alkohol in Büscheln krystallisirende Substanz schmilzt bei 143° und giebt mit alkoholischem Ammoniak das dem Ester entsprechende *Amid*, $C_{15}H_{13}NOSBr.CO.NH_2$, Schmelzp. 201°. Neben dem vorstehend erwähnten Ester bildet sich bei Einwirkung des Bromphenylmercaptids auf Benzoylamidochlorpropionsäureester eine Verbindung $C_{16}H_{12}NBrSO_2$, welche bei 153 bis 155° schmilzt und in kaltem Alkohol unlöslich ist. Dieselbe bildet sich sogar vorwiegend, wenn die in Reaction tretenden Substanzen heifs gemischt werden. Verfasser spricht diese Verbindung als *Bromthiophenyl-α-benzoyllactimid*:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_4BrS & & N.CO.C_6H_5 \\ & \diagdown\;\diagup & | \\ & C & | \\ & \diagup\;\diagdown & | \\ CH_3 & & CO \end{array}$$

an. *Ht.*

E. Erlenmeyer. Ueber Isodiphenyloxäthylamin, ein Condensationsproduct von Benzaldehyd und Glycocoll[1]). — Wie Verfasser früher[2]) mitgetheilt hat, entstehen bei der Condensation zwischen Benzaldehyd und Glycocoll zwei Körper. Der eine ist ein Natriumsalz von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}NO_2Na$, für welches die Formel

$$C_6H_5 . CH(OH) . CH<{N:CH.C_6H_5 \atop CO_2Na}$$

wahrscheinlich gemacht worden ist. Die zweite in Wasser unlösliche Verbindung wird durch Säuren in Benzaldehyd und eine Aminbase gespalten. Diese Base hat sich nun als *Isodiphenyloxyäthylamin*, $C_6H_5 . CH(OH) . CH(NH_2) . C_6H_5$, erwiesen, welches in demselben Verhältnifs zu dem Diphenyloxyäthylamin von Goldschmidt und Polonowska steht, wie das Isohydrobenzoin zu Hydrobenzoin. Die Base, welche bei 128° schmilzt, läfst sich in Stilben, Benzil und Isohydrobenzoin überführen. Etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt sie in Benzaldehyd und Benzylamin. Für das ursprüngliche Condensationsproduct, aus dem die Base neben Benzaldehyd entsteht, ergiebt sich dann die Formel $C_{21}H_{19}NO$ oder aufgelöst:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . OH \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5 . CH . N : CH . C_6H_5 \end{array}$$

Auf Grund der Krystallbilder des Isohydrobenzoins, welche sich in einer Abhandlung von Forst und Zincke[3]) vorfinden, nimmt Verfasser für dieses und also auch für das Isodiphenyloxäthylamin den Traubensäuretypus, für das Hydrobenzoin und Diphenyloxäthylamin den Mesoweinsäuretypus an. *Ht.*

F. Suter. Ueber Benzylcysteïn[4]). — Durch Schütteln mit Benzylchlorid und Natronlauge läfst sich das Cysteïn benzyliren. *Benzylcysteïn*, $CH_3 . C(NH_2)(S . C_7H_7) . CO_2H$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich nicht in Alkohol und Aether, wohl aber in heifsem Wasser, Säuren und Alkalien lösen. Es schmilzt bei 215°. Die von Alkalien bewirkte Zersetzung desselben ist analog der des Aethylcysteïns. *Ht.*

S. Fränkel. Ueber einige Derivate der Bromphenylmercaptursäure[5]). — Die Aufgabe dieser Arbeit war es, die von Franz Weifs[6]) synthetisch erhaltenen Derivate der *Bromphenylmercaptur-*

---

[1]) Ber. 28, 1866—1869. — [2]) JB. f. 1892, S. 1901. — [3]) Ann. Chem. 182, 279; vgl. JB. f. 1879, S. 508. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 562—563. — [5]) Daselbst, S. 435—442. — [6]) Daselbst, S. 407.

säure (Acetylamidobromphenylthiomilchsäure), $CH_3.CONH.C(CH_3).(SC_6H_4Br).COOH$, auch aus der im Organismus gebildeten Bromphenylmercaptursäure darzustellen. Die erhaltenen Producte entsprechen in ihrem chemischen Verhalten den synthetisch dargestellten; indessen weisen sie theilweise Differenzen in den Schmelzpunkten auf, deren Vorhandensein durch sterische Verschiedenheiten gedeutet wird, insofern die Präparate von Weifs aus dem inactiven Alanin dargestellt waren, während die des Verfassers Abkömmlinge des activen Alanins sind. *Bromphenylmercaptursäureäthylester*, $CH_3.CO.NH.C(CH_3).(SC_6H_4Br).COOC_2H_5$, Schmelzp. 91°. *Phenylester*, Schmelzp. 96°. *Amid*, Schmelzp. 174°, aus dem Phenylester mit alkoholischem Ammoniak, dagegen *nicht* aus dem Aethylester. *Benzoylbromphenylcysteïn*, $C_6H_5CONH.C(CH_3).(SC_6H_4Br)COOH$, Schmelzp. 136°, durch Benzoylirung des Bromphenylcysteïns. Von diesem Körper wurden das *Baryumsalz*, der *Aethylester* vom Schmelzp. 104°, der *Phenylester* vom Schmelzp. 120° — der Schmelzpunkt des Präparates von Weifs liegt bei 143°, die chemische Identität beider Körper wurde indessen durch die Verseifungsproducte erwiesen — dargestellt. Der Phenylester lieferte glatt das bei 131° schmelzende *Amid*. Das von Weifs erhaltene, optisch inactive Amid schmilzt bei 201° und krystallisirt in Nadeln und Prismen, während der bei 131° schmelzende Körper in Blättchen erhalten wurde. Aus dem Aethylester konnte kein Amid gewonnen werden. *Btz.*

E. Baumann und P. Schmitz. Ueber p-Jodphenylmercaptursäure [1]. — Die *p-Jodphenylmercaptursäure*, $CH_3CONH.C(CH_3)(SC_6H_4J).COOH$, wurde aus dem Harn eines Hundes gewonnen, dem von Zeit zu Zeit Jodbenzol eingegeben wurde. Ausbeute 20 bis 21 Proc. des eingegebenen Jodbenzols. Schmelzp. 152 bis 153°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 120 Thln. kochenden Wassers, ziemlich löslich in Weingeist, Chloroform, Benzol, schwer in Aether. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend. Die Lösungen der Salze sind rechtsdrehend, und zwar nimmt das specifische Drehungsvermögen mit der Concentration beträchtlich zu (H. Brunswig), ebenso wie das der entsprechenden Chlorverbindungen. Von Derivaten der p-Jodphenylmercaptursäure wurden das *Baryum-* und *Silbersalz*, sowie der *Aethylester* (Schmelzp. 104 bis 105°) dargestellt. Durch Verseifen mit verdünnter

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 586—594; vgl. Peter Schmitz, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1886.

Schwefelsäure wurde das *Jodphenylcysteïn*, $NH_2 . C(CH_3)(SC_6H_4J)$ $COOH$, erhalten. Zersetzungspunkt 200°, unlöslich in kaltem Wasser, Weingeist, Aether. Spurenweise löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Löslich in starken Säuren und Alkalien. Durch Acetylirung wird die p-Jodphenylmercaptursäure zurückerhalten. Aus Jodphenylcysteïn und Kaliumisocyanat wird eine *Uramidosäure*, $(NH_2 . CO)NH . C(CH_3)(SC_6H_4J) . COOH$, gewonnen, welche, aus heifsem Wasser umkrystallisirt, bei 135 bis 136° schmilzt. Durch Kochen mit Alkalien wird die Jodphenylmercaptursäure zu Brenztraubensäure (Schmelzpunkt des Phenylhydrazons bei 192°), Ammoniak, Essigsäure und *p-Jodphenylmercaptan* verseift. Letzteres wird im Dampfstrom übergetrieben und schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 85 bis 86°. Durch Oxydation an der Luft geht es in das *Disulfid*, $(C_6H_4J)_2S$, vom Schmelzp. 124° über. Um zu constatiren, dafs das vorliegende Jodphenylmercaptan die Paraverbindung ist, mithin Jodphenylmercaptursäure Jod und Schwefel in gleicher Stellung enthält, wurde das Disulfid, sowie das Mercaptan mit einem aus Sulfanilsäure durch Ersatz der Amidogruppe durch Jod, Chloriren der Sulfongruppe, Reduciren mit Zinkstaub und Salzsäure und Oxydation des gebildeten Mercaptans gewonnenen Disulfid, bezw. dem entsprechenden Mercaptan verglichen. Die Körper erwiesen sich als identisch. *Bts.*

G. Boeris. Krystallform des β-amidobuttersauren Kupfers[1]. — Das Salz ist triklin mit 1,5228 : 1 : 0,6766, $bc = 117{,}57°$, $ac = 92{,}45°$, $ab = 85{,}59°$. *Ht.*

E. Duvillier. Ueber Dimethylamido-α-capronsäure[2]. — Diese Säure bildet sich, wenn man α-Bromcapronsäure mit Dimethylamin im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Aus dem Kupfersalze mit Schwefelwasserstoff frei gemacht, krystallisirt sie in Nadeln mit 2 Mol. Wasser und ist leicht löslich in Wasser, auch in Alkohol, unlöslich in Aether. Das Chloroplatinat, Chloroaurat und Kupfersalz wurden analysirt. *Ht.*

E. Drechsel. Ueber die Abscheidung des Lysins[3]. — Lysin wird beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung nach Schotten-Baumann leicht in das *Dibenzoylderivat*, $C_6H_{12}(COC_6H_5)_2O_2N_2$, übergeführt. Das *Dibenzoyllysin* ist eine einbasische, in kaltem Wasser nur sehr wenig lösliche, in Alkohol leicht lösliche Säure, die Verfasser als *Lysursäure* bezeichnet. Sie bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden aufser leicht

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 24, 317; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 755. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 484—487. — [3]) Ber. 28, 3189—3190.

löslichen, neutralen, auch sehr schwer lösliche, *saure* Salze; das Baryumsalz, $[C_6H_{11}(COC_6H_5)_2N_2O_2]_2Ba$, krystallisirt in weifsen Nadeln und löst sich leicht in heifsem, absolutem Alkohol. Wird Lysursäure mit einem Gemisch aus gleichen Volumen concentrirter Salzsäure und Alkohol auf 120 bis 140° erhitzt, so wird sie quantitativ in Lysin und Benzoësäure gespalten. Auf obigen Thatsachen beruht die Methode des Verfassers zur Abscheidung des Lysins und zur Trennung desselben von fixen Alkalien; die Methode eignet sich ferner auch, um selbst kleine Mengen von Lysin mit Sicherheit nachzuweisen. *Min.*

R. Thomas-Mamert. Ueber 3-Aminoanticrotonsäureäthylester[1]). — β-Chloranti(iso)crotonsäureester aus Acetessigester liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Röhren auf 100° einen Aminocrotonsäureester, welcher bei 33,5° schmilzt und mit dem *Amidoanti(iso)crotonsäureester* identisch ist. Sein Acetylderivat zeigt die von Collie[2]) für Acetylamidoisocrotonsäure:

$$\begin{array}{c} CH_3.C.NH.C_2H_3O \\ \| \\ H.C.CO_2C_2H_5 \end{array}$$

angegebenen Eigenschaften. Der Chloranticrotonsäuremethylester giebt mit Ammoniak denselben Ester, welchen Conrad und Epstein[3]) aus Acetessigsäuremethylester und Ammoniak gewonnen haben. Verfasser schliefst sich der Ansicht von Wislicenus über die Stereoisomerie der Crotonsäure und Isocrotonsäure an. *Ht.*

F. Artini. Linksdrehende Pyroglutaminsäure[4]). — Die Säure krystallisirt aus Wasser in rhombischen Krystallen mit 1,5034 : 1 : 1,6292. Sie schmilzt bei 160 bis 161°. In einer Auflösung von 3,6134 g in 20 ccm Wasser von 14° war bei 20 cm Rohrlänge die Rotation — 2,12°. *Ht.*

R. Thomas-Mamert. Ueber die Nichtexistenz von Stereoisomerie bei den Derivaten der Aminobutendisäuren[5]). — Verfasser hat die Einwirkung von Ammoniak auf Chlormaleïnsäureäthylester unter verschiedenen Bedingungen untersucht und hierbei denselben Amidoester erhalten, welcher aus Aethylchlorfumarat entsteht und von ihm früher beschrieben worden ist. Verfasser schliefst hieraus, dafs zwei stereoisomere Formen hier überhaupt nicht vorkommen und betrachtet den Ester als ein Derivat der Fumarsäure. *Ht.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 68—72. — [2]) JB. f. 1884, S. 1116. — [3]) JB. f. 1887, S. 1719. — [4]) Zeitschr. Kryst. 24, 317; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 755. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 13, 847—853.

R. Thomas-Mamert. Ueber Amide der Amidofumarsäure[1]. — Wenn man Aethylchlorfumaramat, $CO_2C_2H_5.C_2HCl.CO.NH_2$, welches von Verfasser früher beschrieben ist, mit alkoholischem Ammoniak längere Zeit auf 100° erwärmt, so enthält das Reactionsgemisch, neben unverändertem Chlorfumaramat, ein wenig *Amidofumaramid* (Schmelzp. 188°), sowie *Aethylamidofumaramat*, $CO_2C_2H_5.C_2H(NH_2).CO.NH_2$, vom Schmelzp. 139,5° und einen in Aether wenig löslichen Körper, wahrscheinlich *Imidosuccinamat*, welcher früher[2] aus Dibromsuccinsäureäther gewonnen wurde und bei 118° schmilzt. *Ht.*

Georg Kalischer. Eine Darstellungsweise des Diamidoacetons[3]. — Zu einer Lösung von 135 g Zinnchlorür in 180 ccm Salzsäure ($d = 1{,}19$) werden allmählich 11,6 g Diisonitrosoaceton, CH(NOH).CO.CH(NOH) (aus Acetondicarbonsäure und Natriumnitrit), unter heftigem Schütteln gegeben. Innerhalb zweier Tage scheidet sich das in Salzsäure schwer lösliche *Zinndoppelsalz des Diamidoacetons* von der Formel $C_3H_8ON_2.2HCl.SnCl_2$ ab. Man saugt ab und wäscht mit kalter, concentrirter Salzsäure aus. Zur Gewinnung des Chlorhydrats wird die heifse, wässerige Lösung des Zinndoppelsalzes mit concentrirter Salzsäure versetzt, mit Schwefelwasserstoff völlig entzinnt, filtrirt und das Filtrat im Vacuum bei 40 bis 50° zur Trockne eingedunstet. Das Chlorhydrat, $C_3H_8ON_2.2HCl + H_2O$, scheidet sich aus Wasser in langen, dicken Krystallen von prismatischer Form ab. Das Pikrat, $C_3H_8ON_2.2C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$, krystallisirt aus Wasser in glänzenden, gelben Nadeln, die von ca. 180° ab verkohlen, ohne zu schmelzen. Salzsaures Diamidoaceton reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, beim Erhitzen wird die rothgelbe Fällung tief braunschwarz. Wird die wässerige Lösung des salzsauren Diamidoacetons mit in Wasser sehr fein aufgeschlämmtem Silbernitrit versetzt, so bildet sich *Dioxyaceton*, $CH_2.OH.CO.CH_2.OH$, welches als *Osazon*, $C_{15}H_{16}ON_4$ (gelbe Blättchen aus Benzol, Schmelzp. 131°), isolirt wurde. *Min.*

R. Stoermer und O. Dzimski. Ueber einige disubstituirte Amidoacetone[4]. — Piperidoaceton wird bei energischer Reduction in Piperidin und Isopropylalkohol gespalten. — *Piperidoxyisobuttersäure*:

$$\begin{array}{l} C_5H_{10}NH.CH_2.C(OH).CH_3 \\ \qquad\qquad\quad O\text{———}CO \end{array}$$

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 853—857. — [2]) Hell u. Poliakow, JB. f. 1892, S. 1751. — [3]) Ber. 28, 1519—1522. — [4]) Daselbst, S. 2220—2227.

bildet sich leicht, wenn man Piperidoaceton mit wasserfreier Blausäure behandelt und das Reactionsproduct mit concentrirter Salzsäure gelinde erwärmt. Weifse, kleine, glänzende Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp. 234°. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether und in Chloroform. Das basische Kupfersalz bildet eine blaue, spröde Masse. Die Alkalisalze der Säure konnten nur als dicke Syrupe erhalten werden. Das *Amid*, $C_5H_{10}N.CH_2.C(OH)(CONH_2).CH_3$, bildet sich, wenn man bei der Darstellung der Säure die Verseifung recht langsam vor sich gehen läfst. Es krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 153°, es ist in Alkohol und Aether schwer, in heifsem Wasser und in verdünnten Säuren leicht löslich. Das Platindoppelsalz ist in Wasser löslich und schmilzt bei 198°, das Golddoppelsalz schmilzt bei 145°. — *Dimethylamidoaceton*, $CH_3.CO.CH_2.N(CH_3)_2$, entsteht aus Dimethylamin und Monochloraceton in wässeriger Lösung. Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 123°, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs mischt. Das Chlorhydrat ist sehr hygroskopisch, das Platindoppelsalz (Krystalle) schmilzt bei 176°, das Goldsalz (gelber Niederschlag) bei 145 bis 146°. Das *Jodmethylat*, $C_6H_{14}ONJ$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 168°. Das *Dimethylamidoacetoxim*, $C_5H_{12}ON_2$, krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Schmelzp. 99° und ist leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol, weniger leicht in Benzol und Petroläther. Das *Dimethylamidoacetonhydrazon*, $CH_3.C(N.NHC_6H_5).CH_2N(CH_3)_2$, ist ölig. — *Diäthylamidoaceton*, $CH_3.CO.CH_2.N(C_2H_5)_2$, entsteht aus Diäthylamin (2 Mol.) und Monochloraceton (1 Mol.) in ätherischer Lösung. Frisch destillirt, bildet es ein fast farbloses Oel, färbt sich aber sehr schnell braun. Es siedet bei 155 bis 156° und ist mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Das Platindoppelsalz schmilzt bei 176°. Das *Diäthylamidoacetoxim* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, flachen Säulen vom Schmelzp. 49° und ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Das *Diäthylamidoacetonhydrazon*, $C_{13}H_{21}N_3$, und die Diäthylamidooxyisobuttersäure konnten nicht zum Krystallisiren gebracht werden. *Min.*

H. Künne. Zur Kenntnifs der Amidoketone der Fettreihe[1]). — I. *Amidoäthylmethylketonchlorhydrat*, $CH_3.CO.CH(CH_3).NH_2.HCl$, wird durch Reduction des Isonitrosoäthylmethylketons, $CH_3.CO.C(CH_3):NOH$, mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure

[1]) Ber. 28, 2036—2044.

unter Kühlung erhalten und bildet sehr zerfliefsliche Krystalle vom Schmelzp. 111°; es ist in absolutem Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich und besitzt stark reducirende Eigenschaften. Das *Chloroplatinat*, $C_8H_{20}O_2N_2 . PtCl_6$, krystallisirt aus Alkohol in rothbraunen, rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 191 bis 192°. Durch Behandeln des Amidoäthylmethylketonchlorhydrats mit Phenylhydrazin, Natriumacetat und Eisessig bei 50° entsteht das von v. Pechmann dargestellte *Diacetylosazon*, $C_{16}H_{18}N_4$. *Dimethylimidazolylmercaptan*:

$$C_5H_8N_2S = \begin{matrix} CH_3.C.NH \\ \cdot\cdot \\ CH_3.C.N \end{matrix}\!\!\!>\!C.SH,$$

bildet sich durch Erwärmen von salzsaurem Amidoäthylmethylketon und Rhodankalium in wässeriger Lösung auf dem Wasserbade und krystallisirt aus siedendem Wasser in gelblichen Nadeln, die sich gegen 270° schwärzen. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und heifsem Wasser, sowie in Natronlauge und Sodalösung; in Aether und Ammoniak ist er unlöslich; er besitzt einen bitteren Geschmack. Durch Oxydation des Dimethylimidazolylmercaptans mit Aethylnitrit entsteht *Dimethylimidazol*:

$$C_5H_8N_2 = \begin{matrix} CH_3.C.N \\ \cdot\cdot \\ CH_3.C.NH \end{matrix}\!\!\!>\!CH.$$

Diese Base krystallisirt aus Aether in gelblichen, quadratischen Tafeln vom Schmelzp. 117° und ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Das Golddoppelsalz, $C_5H_8N_2 . HAuCl_4$ (gelbe Prismen aus Wasser), schmilzt bei 174°, das Nitrat, $C_5H_8N_2 . HNO_3$ (gelbliche Nadeln aus Alkohol), bei 164°. Erwärmt man eine wässerige Lösung äquimolekularer Mengen von salzsaurem Amidoäthylmethylketon und Kaliumcyanat auf dem Wasserbade, so scheidet sich *Dimethylimidazolon*, $C_5H_8ON_2$, ab. Der Körper bildet weifse Blättchen, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, färbt sich bei 210° braun und sublimirt bei 280° schwach. Durch Reduction des Isonitrosomethyläthylketons mit Zinnchlorür und Salzsäure und darauf folgende Behandlung mit Kalilauge und Sublimatlösung wurde Tetramethylpyrazin, $C_8H_{12}N_2$, erhalten. — II. *Amidobutylmethylketonchlorhydrat*, $CH_3 . CO . CH(C_3H_7) . NH_2 . HCl$, wird in analoger Weise durch Reduction des Isonitrosobutylmethylketons, $CH_3 . CO . C(C_3H_7) : NOH$, mit Zinnchlorür und Salzsäure dargestellt, bildet feine, weifse Nadeln vom Schmelzp. 169 bis 170° und ist in absolutem Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Es besitzt

nur schwach reducirende Eigenschaften. Das Chloroplatinat, $C_{12}H_{24}O_2N_2 . PtCl_6$ (orangegelbe, quadratische Tafeln), schmilzt bei 163°, das Amidobutylmethylketonnatriumpikrat, $C_6H_{13}ON . C_6H_3O_7N_3 + NaC_6H_2O_7N_3 + H_2O$ (gelbe Nadeln), bei 118 bis 119°. Aus Amidobutylmethylketonchlorhydrat und Rhodankalium erhält man *Propylmethylimidazolylmercaptan*:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C . N \diagdown \\ \quad \cdot\cdot \qquad\quad > C . SH \\ C_3H_7 . C . NH \diagup \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_3H_7 . C . N \diagdown \\ \quad \cdot\cdot \qquad\quad > C . SH, \\ CH_3 . C . NH \diagup \end{array}$$

welches aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 254 bis 255° krystallisirt und durch Oxydation mit Aethylnitritlösung eine schwefelfreie Base, $C_7H_{12}N_2$, liefert. Letztere giebt ein Goldsalz, $C_7H_{12}N_2 . HAuCl_4$ (goldgelbe Prismen aus Wasser), vom Schmelzp. 138 bis 139° und ein Pikrat, $C_7H_{12}N_2 . C_6H_3O_7N_3$ (Krystalle), vom Schmelzp. 151°. Aus salzsaurem Amidobutylmethylketon und Benzolsulfochlorid erhält man *Benzolsulfamidobutylmethylketon*, $C_6H_5 . SO_2 . NH . CH(C_3H_7) . CO . CH_3$, als ein weißes Krystallpulver vom Schmelzp. 97,8°. Mit Kaliumcyanat entsteht aus dem Amidoketonchlorhydrat *Propylmethylimidazolon*:

$$\begin{array}{l} C_3H_7 . C . NH \diagdown \\ \quad \cdot\cdot \qquad\quad > CO, \\ CH_3 . C . NH \diagup \end{array}$$

welches weiße Blättchen (aus heißem Wasser) bildet, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist und bei 263° unter Zersetzung schmilzt. Das aus dem Amidobutylmethylketonchlorhydrat mit Kalilauge und Sublimat gewonnene *Dimethyldipropylpyrazin*, $C_{12}H_{20}N_2$, lieferte ein Goldsalz vom Schmelzp. 110° und ein Pikrat (gelbe Nadeln) vom Schmelzp. 95°. *Min.*

Säureamide.

F. Stohmann und R. Schmidt. Ueber den Wärmewerth der Amide und Anilide einbasischer Säuren. Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann. 34. Abhandlung[1]). — Im Anschluß an die Abhandlung von Stohmann[2]) über die Wärmewerthe der homologen aliphatischen Säuren, in welcher nachgewiesen wurde, daß die einbasischen Säuren von der Essigsäure,

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 52, 59—71. — [2]) Daselbst [2] 49, 99; JB. f. 1894, S. 814 ff.

$C_2H_4O_2$, bis zur Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$, eine thermisch durchaus homolog verlaufende Reihe bilden, haben die Verfasser die ganze Reihe der *Amide* und *Anilide* von der Ameisensäure bis zur Valeriansäure und ferner die Amide und Anilide der Laurin-, Myristin- und Palmitinsäure untersucht und sind dabei zu dem Resultat gelangt, dafs bei den Amiden und Aniliden genau dieselben Gesetzmäfsigkeiten herrschen, die auch in der Säurereihe nachgewiesen waren. Die Uebereinstimmung geht so weit, dafs die Werthe in diesen beiden Reihen, auf Grund der in der Säurereihe gemachten Erfahrungen, bis auf eine Genauigkeit von 1:1000 sich vorher bestimmen lassen, wenn nur der Werth eines der Glieder der Reihen bekannt ist. Die Isomerie des Benzamids und Formanilids bestätigte ferner die in den früheren Abhandlungen [1]) gemachten Schlufsfolgerungen, nach welchen der thermische Werth der substituirenden Radicale wesentlich verschieden ist, je nachdem das Radical bei der Substitution an ein Kohlenstoff- oder an ein Stickstoffatom gebunden ist, indem sich für das in die Verbindung eintretende Phenyl völlige Uebereinstimmung des Verhaltens mit der früher studirten Methyl- und der CH_2COOH-Gruppe und zwar nicht allein bei der Bindung an Kohlenstoff und Stickstoff, sondern auch an Sauerstoff ergab. In folgender Tabelle sind die *molekularen Verbrennungswärmen und Bildungswärmen der* von den Verfassern untersuchten *Amide und Anilide* zusammengestellt:

	Mol.-Gew. Gramm	Wärmewerth Cal.	Bildungswärme Cal.
Formamid (flüssig), CH_3NO . .	45	134,9	62,6
Acetamid, C_2H_5NO	59	282,7	77,8
Propionamid, C_3H_7NO	73	439,8	83,7
norm. Butyramid, C_4H_9NO . . .	87	596,1	90,4
Isobutyramid, C_4H_9NO	87	596,0	90,5
Isovaleramid, $C_5H_{11}NO$	101	751,6	97,9
Laurinamid, $C_{12}H_{25}NO$	199	1849,7	140,8
Myristinamid, $C_{14}H_{29}NO$	227	2160,6	155,9
Palmitinamid, $C_{16}H_{33}NO$	255	2472,9	169,6
Benzamid, C_7H_7NO	121	847,8	51,7
Ammoniumformiat, CH_5NO . . .	63	129,5	137,0

[1]) J. pr. Chem. [2] **44**, 393; **50**, 388; JB. f. 1891, S. 258 ff.; f. 1894, S. 141 f.

	Mol.-Gew. Gramm	Wärmewerth Cal.	Bildungswärme Cal.
Formanilid, C_7H_7NO	121	861,4	38,1
Acetanilid, C_8H_9NO	135	1010,8	51,7
Propionanilid, $C_9H_{11}NO$	149	1168,0	57,5
norm. Butyranilid, $C_{10}H_{13}NO$ . .	163	1324,3	64,2
Laurinanilid, $C_{18}H_{29}NO$	275	2578,4	114,1
Myristinanilid, $C_{20}H_{33}NO$	303	2891,1	127,1
Palmitinanilid, $C_{22}H_{37}NO$	331	3204,9	139,6
Benzanilid, $C_{13}H_{11}NO$	197	1576,3	25,2

Was sich für die einbasischen gesättigten, aliphatischen Säuren ergeben hatte, dafs die isomeren Säuren dieser Reihe in ihren Wärmewerthen wesentlich gleich sind, das gilt auch für die *Amide* dieser Säurereihe. Auch die homologen Verbindungen zeigen sowohl in der Reihe der *Amide*, wie in der der *Anilide*, ganz gleiches thermisches Verhalten wie die einbasischen gesättigten, aliphatischen Säuren, und ebenso wie bei den Säuren, so verhält sich auch hier bei den *Amiden* und *Aniliden* das erste Glied weit abweichend von den übrigen. Der in der Säurereihe von der festen Essigsäure bis zur Behensäure für jedes einzelne Glied derselben festgestellte Zuwachs von 156,6 Cal. hat im Durchschnitt auch für die *Amide* und *Anilide* die gleiche Berechtigung. Die *Anilide* unterscheiden sich von den *Amiden* dadurch, dafs in ihnen die Phenylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms der Amidogruppe getreten ist. Der Uebergang der *Amide* in *Anilide* ist durchschnittlich mit einem Wärmezuwachs von 729,3 Cal. verbunden, wobei das Maximum von acht Beobachtungen 732,0 Cal., das Minimum 728,1 Cal. beträgt. Denkt man sich die Bildung der Anilide durch Vereinigung von je 1 Mol. der *Amide* mit 1 Mol. *Benzol* unter Austritt von 1 Mol. Wasserstoff erfolgend, wobei je 1 Atom des Wasserstoffmoleküls aus der Amidgruppe, das andere Wasserstoffatom aber aus dem Benzolkern austritt und beide sich zu einem Wasserstoffmolekül vereinigen, so zeigt es sich, dafs der Wärmewerth des Endproductes um 49,2 Cal. tiefer liegt, als der der reagirenden Stoffe. Ebenso wie es früher schon bei dem gleich zusammengesetzten Sarkosin und Alanin, der Diglycolsäure und der Asparaginsäuse beobachtet worden, zeigen auch das *Benzamid* und das *Formanilid*, die beide von gleicher Zusammensetzung sind, doch sehr verschiedene Wärmewerthe, und sind die

Ursachen dieser Verschiedenheiten überall dieselben. Im Formanilid ist die Phenylgruppe, im Sarkosin die Methylgruppe, in der Diglycolaminsäure die CH_2–COOH-Gruppe an ein Stickstoffatom gebunden, während die gleichen Gruppen im Benzamid, Alanin und in der Asparaginsäure an ein Kohlenstoffatom gelagert sind. Bezüglich des thermischen Werthes der Phenylgruppe bei der Bindung an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff ergab die Untersuchung, dafs der Wärmewerth einer Verbindung, wenn die Phenylgruppe unter Ersatz eines Wasserstoffatomes sich an ein Kohlenstoffatom lagert, um durchschnittlich 714,9 Cal. erhöht wird, während für den Eintritt der in Stickstoffbindung tretenden Phenylgruppe sich ein Zuwachs von durchschnittlich 729,3 Cal. ergiebt, und die Wärmetönung für die Bindung der Phenylgruppe an Sauerstoff durchschnittlich 733,9 Cal. beträgt. Durch Vergleichung der Wärmewerthe der festen Ameisensäure und des Ammoniumformiats ergab sich der früher [1]) zu 71,9 Cal. ermittelte Wärmewerth des hypothetisch festen, neutralen Ammoniaks, so wie es in den Ammoniumsalzen enthalten ist, zu 70,5 Cal. Für die aus den Ammoniumsalzen unter Abspaltung der Elemente von 1 Mol. Wasser sich bildenden *Amide* ergiebt sich dabei eine Aufspeicherung von Energie von 5,4 Cal. Unter der Annahme nun des oben für das hypothetisch feste Ammoniak festgestellten Wärmewerthes von 70,5 Cal. und der Energieaufspeicherung von 5,4 Cal. ergiebt es sich, dafs der Wärmewerth der *Amide* um 75,9 Cal. höher liegt, als der der zugehörigen Säuren. Früher [2]) war dieser Werth zu 78,6 Cal. ermittelt worden. Vergleicht man endlich die Wärmewerthe der *Anilide* mit denen der Säuren, so zeigt es sich, dafs der Wärmewerth der Säuren durch den Uebergang in *Anilide* im Durchschnitt um 804,6 Cal. erhöht wird.
Wt.

Oechsner de Coninck. Ueber eine Art der Zersetzung einiger organischer Amide und Imide [3]). — Harnstoff und Harnsäure werden bekanntlich durch die Hypochlorite unter Freimachung des Stickstoffs zersetzt. Verfasser hat die Reaction bei einigen Amiden, Imiden und Amidosäuren untersucht, nämlich Formamid, Acetamid, Propionamid, Butyramid, Oxamid, Succinamid, Succinimid, Glycocoll, Hippursäure, Alanin und Asparagin. Alle diese Verbindungen werden durch Kaliumhypochloritlösung, theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils bei gelinder Wärme,

[1]) J. pr. Chem. [2] **49**, 484; JB. f. 1894, S. 1173 f. — [2]) J. pr. Chem. [2] **44**, 395; JB. f. 1891, S. 258 ff. — [3]) Compt. rend. **121**, 893—894.

unter Stickstoffbildung zersetzt. Nur bei der Hippursäure war stärkeres Erwärmen erforderlich. *Ht.*

William A. Tilden und Martin O. Forster. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Amide [1]). — Das genannte Agens wirkt in verschiedener Weise auf verschiedene Amide ein. Die Reaction scheint jedoch meistens unter Ersatz der Amidogruppe durch Chlor zu verlaufen. Leitet man Nitrosylchlorid in eine Lösung von Acetamid in Chloroform, so bildet sich das Hydrochlorid des Acetamids, $(C_2H_3O.NH_2)_2, HCl$. Bringt man aber Acetamid in flüssiges Nitrosylchlorid, so findet allmählich Zersetzung in Chlorwasserstoff, Stickstoff und Essigsäure statt, wahrscheinlich nach den Gleichungen:

$$CH_3.CO.NH_2 + NOCl = CH_3.COCl + N_2 + H_2O,$$
$$CH_3.COCl + H_2O = CH_3.CO_2H + HCl.$$

Benzamid verhält sich hierbei ähnlich, während Oxamid und Oxanilid von Nitrosylchlorid nicht angegriffen werden. Oxaminsäure wird erst bei 100° in Oxalsäure verwandelt. Malonamid ist auch gegen das Agens ziemlich beständig, bei niedriger Temperatur bildet sich in geringer Menge Nitrosomalonsäure, bei 100° entsteht Malonsäure. Harnstoff wird von Nitrosylchlorid in Carbonylchlorid, Stickstoff und Wasser zersetzt, aus Urethan entsteht Chlorkohlensäureäther und Kohlensäure, aus Glycocoll Chloressigsäure. Auf Hippursäure, Succinimid und Phtalimid findet keine Einwirkung statt. Asparagin wird in Chlorbernsteinsäure (Schmelzp. 174°) und Fumarsäure übergeführt, welche letztere wahrscheinlich direct aus der Asparaginsäure entsteht:

$$\begin{matrix} NO \\ | \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2.CH.CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} CH.CO_2H \\ \| \\ CH.CO_2H \end{matrix} + N_2 + H_2O + HCl.$$

Aus der leichten Zersetzung des Asparagins durch Nitrosylchlorid folgert Verfasser, dafs es, ebenso wie die Asparaginsäure, nicht eine geschlossene Verkettung enthält, während in den Amiden der Oxalsäure eine solche angenommen werden könnte, also Oxamid:

$$\begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \quad \| \\ CO.NH_2 \end{matrix}$$

Ht.

A. Colson. Synthese von Hydrochloriden der Amide und von Chloriden der Säuren [2]). — Leitet man trockenen Chlorwasserstoff in ein auf 0° abgekühltes Gemisch einer Säure und eines Nitrils bis zur Sättigung ein, so bildet sich das Monohydrochlorid des Amids und das Chlorid der entsprechenden Säure:

---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 489—493. — [2]) Compt. rend. 121, 1155—1156.

$R.CN + R_1.CO.OH + 2HCl = R.CO.NH_2.HCl + R_1.COCl$. Aus Propionitril und Essigsäure z. B. erhält man das Hydrochlorid des Propionamids und Acetylchlorid. Noch leichter verläuft die Reaction bei Anwendung eines Säureanhydrids statt der freien Säure. Verfasser empfiehlt die Methode zur Gewinnung der Säurechloride, weil hier die Anwendung von Phosphorchlorid wegfällt. *Ht.*

C. Blacher. Synthesen mittelst Natriumamidverbindungen[1]). — Aufser dem in einer früheren[2]) Mittheilung erwähnten Acetamidnatrium, Benzamidnatrium und Phenylharnstoffnatrium läfst sich nach der dort beschriebenen Methode noch das Succinimidnatrium und Phtalimidnatrium darstellen. Dagegen gelingt die Darstellung des Brompropionamidnatriums nicht. Wenn man das Brompropionamid in eine Lösung der äquivalenten Menge Natrium in absolutem Alkohol einträgt, löst es sich sofort auf, nach Zusatz von Aether fällt aber Bromnatrium aus. Die Lösung enthält *Aethoxypropionsäureamid* (Schmelzp. 61 bis 62°). — Aus den Natramidverbindungen können durch Erhitzen mit Alkylhaloiden die alkylirten Amide leicht gewonnen werden. Es wurden in der Art dargestellt: *Aethylbenzamid* (Schmelzp. 63 bis 66°), *Benzylsuccinimid* (Schmelzp. 104 bis 105°) und *Acetbenzylanilid* (flüssig). Säureanhydride wirken auf Natramidverbindungen unter Bildung von Diacylamiden ein. Aus Benzoësäureanhydrid und Benzamidnatrium wurde das bei 148 bis 149° schmelzende *Dibenzamid*, $(C_6H_5.CO)_2NH$, aus Acetanhydrid und Acetamidnatrium das *Diacetanilid*, $(CH_3.CO)_2NH$, welches bei 36 bis 37° schmilzt und aus Acetanhydrid und Benzamidnatrium *Acetylbenzamid*, $C_6H_5.CO.NH.CO.CH_3$ (Schmelzp. 115 bis 116°), gewonnen. Die äthylschwefelsauren Alkalisalze setzten sich mit Natramidverbindungen beim Erhitzen gleich den Alkylhaloiden um, indem auch hierbei alkylirte Amide entstehen. *Ht.*

J. Topin. Ueber einige neue Salze der Amide[3]). — Die unten erwähnten Salze wurden erhalten durch Zusammenbringen der Amide und der Säure theils in wässeriger, theils in alkoholischer oder äther-alkoholischer Lösung und Verdunsten derselben im Exsiccator. Wegen der leichten Hydratation der Amide und Bildung von Ammoniumsalz mufs höhere Temperatur vermieden werden. *Basisches Hydrobromid des Acetamids*, $2C_2H_5NO_2$, HBr, durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine Aether-Alkohol-

[1]) Ber. 28, 2352—2360. — [2]) Daselbst, S. 432. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 5, 99—132.

lösung des Amids gewonnen, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 139,5°, reagirt sauer und löst sich leicht in Wasser, nicht in Aether. Das entsprechende *Hydrojodid* bildet kubische Krystalle, ist sehr leicht zersetzlich und wurde nicht analysirt. Das *Chlorplatinat des Acetamids*, $C_2H_5NO_2 . HCl . PtCl_2$, ist schwer löslich in Wasser. Das *zweifach saure Oxalat des Acetamids*, $C_2H_5NO_2 . 2C_2H_2O_4$, aus wässeriger oder alkoholischer Lösung erhalten, krystallisirt in triklinen Tafeln (von Wyrouboff gemessen) und schmilzt bei 129°. Das *saure Oxalat*, $C_2H_5NO_2 . C_2H_2O_4$, krystallisirt in orthorhombischen Prismen (gemessen von Wyrouboff). Das *saure Tartrat*, $C_2H_5NO_2 . C_4H_6O_6$, bildet klinorhombische Tafeln (gemessen von Wyrouboff). Das *neutrale Tartrat*, $2C_2H_5NO_2 . C_4H_6O_6$, in 60proc. Alkohollösung bereitet, krystallisirt in orthorhombischen Prismen (gemessen von Wyrouboff) und das *Pikrat*, $C_2H_5NO_2 . C_6H_3O(NO_2)_3$, in ähnlichen Formen. Aus Oxamid wurde in wässeriger Lösung das *neutrale Tartrat*, $2C_2H_4N_2O_2 . C_4H_6O_6$, bereitet. Es krystallisirt in tafelförmigen Prismen (gemessen von Wyrouboff) und dreht, wie die vorgenannten Tartrate, in wässeriger Lösung rechts. — Aus Acetanilid wurden folgende Salze dargestellt: *Basisches Hydrobromid*, $2C_8H_9NO . HBr$, *Chloroplatinat*, $C_8H_9NO . HCl . PtCl_2$, und *Pikrat*, $C_8H_9NO . C_6H_3O(NO_2)_3$. Alle diese Amidsalze sind ziemlich beständig und wasserfrei. *Ht.*

F. Chancel. Ueber Nitrosopropylacetamid [1]. — Das Propylacetamid [2] läfst sich durch salpetrige Säure leicht nitrosiren. Die erhaltene Verbindung, $CH_3 . CO . N(NO) . C_3H_7$, eine bewegliche Flüssigkeit, in dünnen Schichten gelb, in dickeren rosa gefärbt, löst sich leicht in Wasser und besitzt das spec. Gew. 1,035 bei 15°. Sie ist ziemlich unbeständig und zerfällt vollständig schon bei 100° sowie beim Kochen mit Wasser nach folgenden Gleichungen:

$$CH_3 . CO . N(NO) . C_3H_7 = N_2 + C_3H_6 + CH_3 . CO_2H,$$
$$CH_3 . CO . N(NO) . C_3H_7 = N_2 + CH_3 . CO_2C_3H_7.$$

Ht.

H. von Pechmann und L. Vanino. Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Urethan [3]. — Aequimolekulare Mengen Urethan, Benzoylchlorid und Pyridin werden in kochendem Wasserbade erhitzt. Die halberstarrte Masse wird mit überschüssiger Natronlauge und Aether geschüttelt und die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Der Niederschlag wird in kochendem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen krystallisirt zuerst fast reiner Benzoylallophansäureester aus, während aus der Mutterlauge bei

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **13**, 125—126. — [2]) Vgl. JB. f. 1894, S. 1198. — [3]) Ber. **28**, 2383—2384.

Zusatz von Wasser Benzoylurethan als ein allmählich erstarrendes Oel sich abscheidet. Das *Benzoylurethan*, $C_6H_5.CO.NH.CO.OC_2H_5$, krystallisirt in Nadeln oder Säulen vom Schmelzp. 110° und ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. *Benzoylallophansäureester*, $C_6H_5.CO.NH:CO.NH.CO.OC_2H_5$, ist schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 179°. Es verhält sich wie eine schwache Säure, welche Eigenschaft für die angeführte symmetrische Constitution desselben spricht. *Ht.*

Augustus E. Dixon. Substitutionsproducte des Harnstoffs und Thioharnstoffs[1]). — Unter Anwendung der gewöhnlichen Methoden hat Verfasser eine grofse Anzahl substituirter Thioharnstoffe und Harnstoffe dargestellt, in erster Linie um ihre Schmelzpunkte festzustellen. Einige di- und trisubstituirte Harnstoffe wurden leicht und in guter Ausbeute durch Entschwefelung der betreffenden Thioharnstoffe gewonnen. Die beschriebenen neuen Verbindungen sind folgende (zu bemerken ist, dafs Verfasser die beiden Stickstoffatome des Harnstoffs mit a und b bezeichnet):

	Schmelzpunkt
a b-Phenyl-m-tolylthiocarbamid	91 bis 92°
a b-o, p-Ditolylthiocarbamid	172 „ 173°
a b-Phenyl-m-xylylthiocarbamid	125 „ 126°
a b-p-Tolyldibenzyl-ψ-thiocarbamid	145 „ 146°
Isobutylharnstoff	140,5 „ 141,5°
Secundärer Butylharnstoff	169 „ 170°
a b-Diisobutylharnstoff	135 „ 136°
a b-di-secundärer Butylharnstoff	193 „ 195°
a b-Methylphenylharnstoff	150,5 „ 151,5°
a b-secundärer Butylphenylharnstoff	155,5 „ 156,5°
a b-Phenyl-m-tolylharnstoff	173 „ 174°
a b-Phenyl-p-tolylharnstoff	212 „ 213°
a b-o, p-Ditolylharnstoff	263 „ 264°
a b-Aethylbenzylharnstoff	104 „ 105°
a b-Benzyl-o-tolylharnstoff	188 „ 188,5°
a b-Benzyl-m-tolylharnstoff	158,5 „ 159°
a-Methyl-b-phenylharnstoff	107,5 „ 108,5°

Aufserdem wurde eine Anzahl früher bekannter substituirter Harnstoffe und Thioharnstoffe dargestellt und die Angaben über ihre Eigenschaften, namentlich Schmelzpunkte, revidirt. *Ht.*

[1]) Chem. Soc. J. 67, 556—565.

James Walker und Fredr. J. Hambly. Umwandlung des Ammoniumcyanats in Harnstoff[1]). — Die Reaction, welche stattfindet, wenn Ammoniumcyanat in Harnstoff umgewandelt wird, ist eine umkehrbare. In einer $^1/_{10}$-Normal-Ammoniumcyanatlösung bei 100° ist der Gleichgewichtszustand bei einer Umwandlung von circa 92 Proc. erreicht, während unter gleichen Umständen sich etwa 4,4 Proc. vom Harnstoff in Ammoniumcyanat verwandelt. Nebenreactionen finden in geringer Menge statt. Die Reaction kann mittelst Silbernitrat, welches unlösliches Silbercyanat ausfällt, verfolgt werden. Die Reactionsgeschwindigkeit bei der Umwandlung des Cyanats wurde bei Temperaturen von 25 bis 80° bestimmt und nimmt mit der Temperatur stark zu, während dieselbe auf den Gleichgewichtszustand nicht von wesentlichem Einflufs ist. Die Reactionscoëfficienten lassen sich nach der für Reactionen zweiter Ordnung geltenden Formel berechnen, welches nach Verfasser darauf beruht, dafs das Ammoniumcyanatmolekül in die Ionen $\overset{+}{NH_4}$ und $\overset{-}{CNO}$ zerfällt. Es wurde auch der Einflufs der Verdünnung, sowie der von Neutralsalzen untersucht. *Ht.*

H. J. H. Fenton. Ueber die Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff[2]). — Verfasser hat gefunden, dafs bei Einwirkung von Natriumhypobromit auf Ammoniumcyanat nur die Hälfte des Stickstoffs in Freiheit gesetzt wird, während Harnstoff hierbei vollständig zersetzt wird. Auf dieses Verhalten gründet Verfasser eine Methode, die Umwandlung des Cyanats in Harnstoff in ihrem Verlauf zu verfolgen. Es hat sich hierbei gezeigt, dafs diese Umwandlung zuerst rasch, dann langsamer verläuft, bis sie allmählich aufhört, indem ein Gleichgewichtszustand zwischen Cyanat und Harnstoff eintritt. Die Reaction ist also umkehrbar. Natriumhypochlorit wirkt anders als Hypobromit. Es greift nämlich den Harnstoff gar nicht an, macht aber auch aus Ammoniumcyanat die Hälfte des Stickstoffs frei. *Ht.*

Johannes Thiele und Arthur Lachman. Ueber Nitroharnstoff, Nitrourethan und Nitramid[3]). — Verfasser haben verschiedene Nitramine der Kohlensäure und vor allem Nitrourethan, durch dessen Abbau es gelungen ist, das Nitramid, $NH_2.NO_2$, die Stammsubstanz aller Nitramine, darzustellen, eingehend untersucht. *Nitroharnstoff*, $NH_2.CO.NH.NO_2$, entsteht, wenn man Harnstoffnitrat in concentrirter Schwefelsäure auflöst und bildet, aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt, ein krystallinisches Pulver,

---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 746—767. — [2]) Chem. News 72, 46—47. — [3]) Ann. Chem. 288, 267—310; vgl. JB. f. 1894, S. 1202 f.

das erst bei hoher Temperatur schmilzt und in kaltem Wasser recht schwer löslich ist. Nitroharnstoff ist eine starke Säure, deren Alkalisalze neutral reagiren. Die Kalium-, Silber- und Quecksilbersalze wurden analysirt. Gegen Oxydationsmittel ist er sehr beständig. Von freier unterchloriger Säure wird er zersetzt, doch bildet sich Nitramid in nur geringer Menge. Bei der Reduction entsteht Semicarbazid in sehr schlechter Ausbeute. Aethylharnstoff läfst sich durch Aethylnitrat sehr leicht in *Nitroäthylharnstoff*, $C_2H_5.NH.CO.NH.NO_2$, überführen, welcher aus Aether in langen Nadeln krystallisirt und bei 130 bis 131° schmilzt. Urethan wird durch Aethylnitrat unter starker Kühlung in *Nitrourethan*, $C_2H_5O.CO.NH.NO_2$, verwandelt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in grofsen Tafeln vom Schmelzp. 64°. Es reagirt stark sauer. Die Salze (Kalium-, Ammonium-, Silber- und Quecksibersalz) besitzen die Zusammensetzung $NO_2MN.CO.OC_2H_5$. Von überschüssigem Alkali wird das Nitrourethan fast augenblicklich unter Bildung von Stickoxydul zersetzt. Unter Vermittelung des Silbersalzes läfst es sich methyliren. Der erhaltene flüssige *Nitrourethanmethylester* wurde nicht als solcher näher untersucht, sondern nach der von Franchimont und Klobbie[1]) entdeckten Reaction mit Ammoniak gespalten, wobei Urethan und Methylnitramin entsteht: $C_2H_5O.CO.N(CH_3).NO_2 + NH_3 = C_2H_5O.CO.NH_2 + CH_3.NH.NO_2$. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure wird Nitrourethan in *Hydrazincarbonsäureester*, $C_2H_5O.CO.NH.NH_2$, verwandelt, welcher als *Benzaldehydverbindung*, in Form langer Nadeln vom Schmelzp. 135 bis 136°, isolirt wurde. Vorsichtig mit Salzsäure erwärmt, liefert sie das *Hydrochlorid* des Hydrazincarbonsäureesters, $HCl.N_2H_3.CO.OC_2H_5$. Das Nitrourethan wird leicht verseift. Von methylalkoholischem Kali wird es sofort in *nitrocarbaminsaures Kalium*, $NO_2NK.CO_2K$, übergeführt, welches in Form weifser Nadeln sich ausscheidet. In Berührung mit Wasser braust das Salz auf unter Entwickelung von Stickoxydul und etwas Kohlensäure. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Salz bei Innehalten besonderer Vorsichtsmafsregeln in Kohlensäure und *Nitramid*, $NH_2.NO_2$, gespalten. Dieses wird von Aether leicht aufgenommen und löst sich leicht auch in Wasser und Alkohol. Durch Ligroin wird es aus der Aetherlösung in glänzenden, weifsen Blättern gefällt und schmilzt bei 72 bis 75° unter Zersetzung. Das Nitramid ist eine sehr

[1]) JB. f. 1888, S. 1686.

leicht zersetzliche Substanz, die mit Schwefelsäure die Nitraminreaction giebt. Natronlauge, auf das Nitramid gebracht, erzeugt Verpuffung unter Feuererscheinung. Es ist eine starke Säure; die Alkalisalze sind nur wenige Secunden existenzfähig. Das *Nitramidquecksilber*, $HgN.NO_2$, konnte analysirt werden. Die Reduction führt, wenn auch nicht glatt, zu Hydrazin. In geringer Menge wurde Nitramid aus imidosulfonsaurem Kalium durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Zusatz von Salpetersäure oder Aethylnitrat gewonnen. Wird Nitroharnstoff mit Natronlauge und Zinkstaub unter guter Kühlung behandelt, so enthält die Lösung *Nitrosoharnstoff*. Jedoch konnte dieser nicht isolirt werden. Aus Nitrourethanammonium wurde dagegen mit Zinkstaub das auch sehr unbeständige *Nitrosourethan*, $C_2H_5O.CO.NH.NO$, gewonnen. Es krystallisirt aus Ligroin in schönen Nadeln und schmilzt bei 51 bis 52°, unter Bildung von Aldehyd. Die Salze besitzen die Zusammensetzung $NO.NM.CO.OC_2H_5$. Von Alkalien und Säuren wird es in verschiedener Weise zersetzt. Die erstgenannten bewirken eine quantitative Spaltung nach der Gleichung: $C_2H_5O.CO.NH.NO = C_2H_5.OH + CO_2 + N_2$, während es mit Säuren oder beim Erwärmen der wässerigen Lösung sich in folgender Weise zersetzt: $2C_2H_5O.CONO = 2CO_2 + 2N_2 + C_2H_4 + H_2O + C_2H_5.OH$. Mit methylalkoholischem Kali entsteht aus dem Nitrosourethan ein explosives Salz, wahrscheinlich *nitrosocarbaminsaures Kalium*, KO.CO.NK.NO. Es gelang nicht, aus demselben das Nitrosoamin zu gewinnen. *Ht.*

Johannes Thiele und Carl Heuser. Zur Darstellung von Semicarbazid [1]). — Wie aus vorstehend referirter Abhandlung ersichtlich ist, entsteht bei der Reduction des Nitroharnstoffs zunächst der äufserst zersetzliche Nitrosoharnstoff, welcher unter Stickstoffentwickelung zerfällt. Trägt man aber den Nitroharnstoff, mit viel überschüssiger Säure versetzt, in ein Gemisch von Zinkstaub und Eis ein, so geht die Reduction unmittelbar weiter und man erhält in beträchtlicher Ausbeute *Semicarbazid*. Dieses wird, nach Zusatz von Aceton, in Form der krystallinischen, schwerlöslichen *Verbindung von Chlorzink mit Acetonsemicarbazon*, $[(CH_3)_2C:N.NH.CO.NH_2]_2ZnCl_2$, ausgeschieden. *Ht.*

Th. Curtius. Die Hydrazide und Azide organischer Säuren. XI. Abhandlung. Th. Curtius und K. Heidenreich: Die Hydrazide und Azide der Kohlensäure [2]). — In der Abhandlung wird

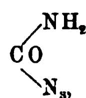
---

[1]) Ann. Chem. 288, 311—313; vgl. JB. f. 1894, S. 1203 ff. — [2]) J. pr. Chem. [2] 51, 454—489; vgl. JB. f. 1894, S. 1207 f. u. 1245 f.

die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Harnstoff, Urethan, Kohlensäureester, Chlorkohlensäureester, Phosgen und Schwefelkohlenstoff beschrieben. Aus Harnstoff resultirt beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat bei 100° *Carbaminsäurehydrazid*,

$$CO\begin{cases} NH_2 \\ NH.NH_2, \end{cases}$$

welches mit dem von Thiele gleichzeitig auf anderem Wege gewonnene *Semicarbazid* identisch ist. Es schmilzt bei 96°, ist ziemlich unbeständig und giebt als einsäurige Base charakteristische Salze mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure. Das *Benzalsemicarbazid* schmilzt bei 214°. Von salpetriger Säure wird das Hydrazid in *Carbaminsäureazid*,



verwandelt, welches in derben Krystallen, die bei 97° schmelzen, krystallisirt. Ihre wässerige Lösung zersetzt sich in Kohlensäure, Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure. Aufser Semicarbazid entsteht bei der Einwirkung von Hydrazin auf Harnstoff auch das schon bekannte *Hydrazidicarbonamid*[1]), $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$, durch dessen Oxydation das orangerothe *Azodicarbonamid*, $NH_2.CO.N:N.CO.NH_2$, gewonnen wird. Das Hydrazidicarbonamid steht zum Semicarbazid in derselben Beziehung wie Biuret zum Harnstoff und bildet sich analog jenem beim Erhitzen des Semicarbazids, wobei Hydrazin abgespalten wird. Kohlensäureester und Hydrazinhydrat setzen sich beim Erhitzen zu *Carbohydrazid*, $CO(NH.NH_2)_2$, um. Dasselbe ist in Wasser mit alkalischer Reaction löslich und krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 152°. Es ist eine zweisäurige Base. Mit Benzaldehyd liefert es *Dibenzalcarbohydrazid*, $CO(NH.N:CH.C_6H_5)_2$, welches bei 198° schmilzt. Salpetrige Säure führt das Carbohydrazid in *Carbazid* oder *Stickstoffkohlenoxyd*, $CO(N_3)_2$, über, ein heftig explodirendes, flüchtiges Oel, dessen Darstellung und Handhabe ganz besondere Vorsichtsmafsregeln erfordern. Seine wässerige Lösung zersetzt sich in Kohlensäure und Stickstoffwasserstoff. Es entspricht dem Phosgengas im selben Sinne wie Stickstoffwasserstoff dem Chlorwasserstoff. Mit Anilin setzt es sich zu Carbanilid unter Stickstoffwasserstoffbildung um. *Methenylcarbohydrazid*,

[1]) JB. 1892, S. 914.

$$CO\begin{matrix}\diagup NH.N \diagdown \\ \diagdown NH.NH \diagup\end{matrix}CH,$$

durch Condensation zwischen Carbohydrazid und Orthoameisensäureester bei 100° gewonnen, schmilzt bei 181°, reagirt neutral und liefert keine Benzaldehydverbindung, wohl aber ein Silbersalz. Chlorkohlensäureester und Hydrazinhydrat wirken schon in der Kälte heftig auf einander ein, weshalb eine Verdünnung mit Alkohol nöthig ist. Der gewonnene *Hydrazicarbonsäureester*,

$$\begin{matrix}NH.CO_2C_2H_5 \\ | \\ NH.CO_2C_2H_5,\end{matrix}$$

bildet grofse Prismen, schmilzt bei 130° und destillirt unter theilweiser Zersetzung bei 250°. Der Körper besitzt auch gegen verseifende Mittel eine grofse Beständigkeit. Von Salpetersäure wird er zu *Azodicarbonsäureester*,

$$\begin{matrix}N.CO_2C_2H_5 \\ \| \\ N.CO_2C_2H_5,\end{matrix}$$

oxydirt, ein dunkelgelbes Oel, welches leicht verseifbar ist und von Ammoniak in Hydrazodicarbonamid verwandelt wird. Aus Chlorkohlensäuremethylester und Stickstoffammonium entsteht *Stickstoffkohlensäuremethylester*, $N_3.CO.OCH_3$, eine Flüssigkeit, welche bei 102° siedet. Wird der Hydrazidicarbonester mit Hydrazin auf 100° erhitzt, so resultirt das *Diammoniumsalz des Bishydrazocarbonyls*, welches mit Salzsäure eingedampft in das freie *Bishydrazicarbonyl* oder *Diharnstoff*,

$$CO\begin{matrix}\diagup NH.NH \diagdown \\ \diagdown NH.NH \diagup\end{matrix}CO,$$

übergeht. Dieses krystallisirt aus Wasser in schön ausgebildeten Prismen, welche bei 270° schmelzen und in kaltem Alkohol und Wasser schwer löslich sind. Seine Lösung besitzt stark saure Reaction. Gegen Säuren und Alkalien ist das Bishydrazicarbonyl sehr beständig. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° zerfällt es vollständig in Kohlensäure und Hydrazin. Die Salze desselben enthalten ein äquivalentes Metall. Seine *Benzalverbindung* besitzt die Zusammensetzung

$$\begin{matrix}NH.CO.N \diagdown \\ | \qquad\quad | \\ NH.CO.N \diagup\end{matrix}CH.C_6H_5$$

und schmilzt bei 253°. Urethan liefert mit Hydrazin je nach den Reactionsbedingungen vorwiegend Hydrazidicarbonamid, Semicarbazid und Carbohydrazid. Die Arbeiten mit geschwefelten Derivaten der Kohlensäure lieferten weniger bemerkenswerthe Resultate. Schwefelkohlenstoff und Hydrazinhydrat vereinigen sich zu *dithiocarbazinsaurem Diammonium*,

$$CS\begin{matrix}\diagup S.N_2H_5 \\ \diagdown NH.NH_2\end{matrix},$$

farblose Prismen, die bei 124° schmelzen. Seine Lösung giebt mit Schwermetallsalzen unlösliche dithiocarbazinsaure Salze. Die freie Säure selbst konnte nicht isolirt werden. Wird Rhodanwasserstoffsäure mit Hydrazinhydrat gesättigt, so bildet sich *Rhodandiammonium*, N_2H_5SCN, welches beim Erhitzen auf 100° in *Hydrazidithiocarbonamid*,

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.NH\diagdown \\ \diagdown NH_2NH_2\diagup\end{matrix}CS,$$

übergeht. Die Verbindung krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Prismen, welche bei 214 bis 215° schmelzen. Sie verhält sich wie eine Säure. *Ht.*

A. Hantzsch und L. Mai. Ueber Imidokohlensäureäther und die sogenannten normalen Cyansäureäther[1]. — Verfasser sind zu demselben Resultat wie Nef gekommen, dafs bei Einwirkung von Cyanbromid (und Chlorid) auf Natriumalkoholate Imidokohlensäureäther entstehen, und dafs die von Cloëz bei dieser Reaction angeblich gewonnenen normalen Cyansäureäther oder Cyanätholine aus der Literatur zu streichen sind. Der *Imidokohlensäurephenyläther*, $(C_6H_5O)_2C:NH$, entsteht am glattesten, wenn freies Phenol gegenwärtig ist: $N:CBr + NaOC_6H_5 + C_6H_5.OH = (C_6H_5O)_2C:NH + NaBr$. Der Aether schmilzt bei 54° und zersetzt sich nicht nur beim Erhitzen, wie Nef beobachtet, sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, in Phenol und Cyanursäureäther. Aus Bromcyan und p-Bromphenol entsteht *Imidokohlensäure-p-bromphenyläther*, $(C_6H_4BrO)_2C:NH$, vom Schmelzpunkt 129°. Der bromirte Ester ist viel beständiger als der einfache und ist noch nach mehrmonatlichem Aufbewahren unverändert. Auch die fetten Imidokohlensäureester, namentlich *Imidokohlensäureäthylester*, sind sehr beständig. Als qualitativer

[1] Ber. 28, 2466—2472.

Nachweis des letzteren empfiehlt sich dessen Ueberführung in *Bromimidokohlensäureester*, $(C_2H_5O)_2C:NBr$, welcher bei Zusatz von Brom in Alkali gelöst zu einer selbst verdünnten wässerigen Lösung des Imidoäthers entsteht. Der Bromimidoäther schmilzt bei 43°. Die Ausbeute an Imidoäther bei Einwirkung von Bromcyan auf Natriumäthylat beträgt 92 Proc. Die Umsetzung zwischen Bromcyan und Natriummethylat verläuft ähnlich, jedoch entsteht gleichzeitig Cyanursäuremethyläther. Chlorcyan, mit welchem Cloëz vorwiegend gearbeitet hatte, reagirt wie Bromcyan. In Anschlufs zu diesen Untersuchungen liefsen Verfasser Phenylisocyanat mit Natriumphenolat reagiren. Es entstand hierbei kein Additionsproduct, sondern lediglich durch Polymerisation der bei 275° schmelzende *Isocyanursäuretriphenylester*. Von diesem trimolekularen Ester ist bekanntlich das von Hofmann aus Phenylisocyanat und Triäthylphosphin erhaltene Product verschieden und durch sein chemisches Verhalten als dimolekulares Phenylisocyanat charakterisirt. Verfasser haben das Molekulargewicht dieser Ester bestimmt und gefunden, dafs in der That die erste Substanz trimolekular, die zweite dimolekular ist. *Ht.*

A. P. N. Franchimont. Ueber eine neue Classe von Harnstoffderivaten [1]. — Ureoalkohole oder Ureole, welche zugleich Alkohole und Harnstoffe sind, waren bis jetzt nicht bekannt. Verfasser hat das *Ureoäthanol*, $HO.CH_2.CH_2.NH.CO.NH_2$, durch Ueberführung des Glycolchlorhydrins in Amidoäthanol, $HO.CH_2.CH_2.NH_2$, und dessen Behandlung in Form seines Hydrochlorids mit Kaliumcyanat dargestellt. Die neue Verbindung ist krystallisirt, schmilzt bei 95° und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Durch Benzoylchlorid giebt das Ureoäthanol ein Benzoylderivat, welches bei 129° schmilzt und nur an der Hydroxylgruppe benzoylirt ist. Essigsäureanhydrid erzeugt ein Diacetylderivat vom Schmelzp. 102°. *Ht.*

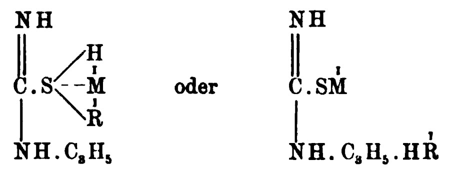
E. Duvillier. Ueber Aethylpropiohydantoin [Aethyluramidopropan [2]]. — Das *Aethylpropiohydantoin* (Aethyllactylharnstoff) erhält man, indem man Aethylamidopropionsäure mit der Hälfte ihres Gewichtes Harnstoff zwölf Stunden lang auf 125° erhitzt.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.NH.C_2H_5 \\ | \\ COOH \end{array} + CO<^{NH_2}_{NH_2} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.N(C_2H_5) \\ | \\ CO\ ---NH \end{array}\!\!>CO + NH_3 + H_2O.$$

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 445—446. — [2]) Daselbst, S. 487—490.

Das Reactionsproduct wird nach dem Erkalten mit siedendem Alkohol aufgenommen, von nicht in Reaction getretenem Harnstoff bezw. Amidosäure getrennt, die Lösung zur Syrupconsistenz eingeengt und der Krystallisation über Schwefelsäure überlassen. Der *Aethyllactylharnstoff*, $C_6H_{10}N_2O_2$, bildet rhombische Tafeln; ist in Wasser, Alkohol u. s. w. sehr leicht löslich, weniger löslich in Aether. Durch kochendes Barytwasser wird das Hydantoin nicht verändert. Dasselbe Hydantoin bildet sich auch, wenn man auf das neutrale Sulfat der Aethylamidopropionsäure Kaliumcyanat einwirken läfst. Auch weitere Versuche, die Aethylpropiohydantoinsäure durch Einwirkung von pulverförmigem Kaliumcyanat auf eine concentrirte Lösung von Aethylamidopropionsäure darzustellen, lieferten, abgesehen von Nebenproducten, nur das Hydantoin. *Tr.*

J. Gadamer. Ueber das Thiosinnamin und seine Halogenadditionsproducte[1]). — Verfasser beschreibt zunächst folgende Verbindungen des Thiosinnamins mit Metallsalzen: $C_4H_8N_2S + 2AgNO_3$; $C_4H_8N_2S + 2HgCl_2$; $(C_4H_8N_2S)_3$, $HgCl_2$ (aus Quecksilberchlorür); $(C_4H_8N_2S)_5$, $HgCy_2$ und $(C_4H_8N_2S)_3$, Cu_2Cl_2. Für diese Verbindungen werden folgende Formeln angenommen:



Metallisches Quecksilber wirkt auf Thiosinnamin unter theilweiser Entschwefelung ein. Hierbei bildet sich eine nicht näher charakterisirte schwefelhaltige Quecksilberverbindung. Aehnlich wirken molekulares Silber und fein vertheiltes Kupfer. *Methylthiosinnamin* (Schmelzp. 46°) giebt mit Brom ein *Dibromid*, $C_5H_{10}N_2SBr_2$, welches bei 145 bis 146° schmilzt und beim Behandeln mit Silberchlorid ein Atom Brom gegen Chlor austauscht. Der Schmelzpunkt des *Bromochlorids* liegt bei 120 bis 123°. Aehnlich verhält sich das *Dimethylthiosinnamin*, $C_6H_{12}N_2S$, eine syrupöse Flüssigkeit. Das *Bromadditionsproduct* schmilzt bei 207 bis 208°. Bei der Einwirkung von Trimethylamin auf Thiosinnamin entsteht ein Product, welches Verfasser als *Trimethylthiosinnamin* ansieht. Die *Platinchloridverbindung* seines Bromadditionsproductes besitzt die Zusammensetzung $(C_7H_{14}N_2SBr_2.HCl)_2.PtCl_4$. Verfasser nimmt

[1]) Arch. Pharm. 233, 646—684.

für das Thiosinnamin bei den obigen Reactionen eine unsymmetrische Formel an, entweder

$$C_3H_5.NH \overset{NH}{>} C.SH \quad \text{oder} \quad C_3H_5.N \overset{NH_2}{\gg} C.SH.$$

Dem Dimethylthiosinnamin käme folgende Formel zu:

$$C.SH \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ N.C_3H_5. \end{cases}$$

Ht.

Otto Förster. Ueber Einwirkung von Thiosinnamin auf Quecksilberjodid in Gegenwart von Ammoniak[1]). — Wird ammoniakalische Thiosinnaminlösung mit Jodquecksilberjodkaliumlösung versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, der durch Einfluſs des Lichtes mit der Zeit, und auf Zusatz von Cyankalium sofort schwarz wird. Derselbe besitzt die Zusammensetzung $2HgS.HgJ_2.NH_3$. *Ht.*

A. E. Dixon und R. E. Doran. Derivate des Succinyl- und des Phtalyldithiocarbimides[2]). — Mit Bleithiocyanat setzt sich Succinylchlorid in folgender Weise um: $C_2H_4(CO.Cl)_2 + Pb(SCN)_2 = PbCl_2 + C_2H_4(CO.NCS)_2$. Das so gewonnene *Succinyldithiocarbimid*, ein Oel von stechendem Geruch, wurde nicht rein erhalten, sondern im rohen Zustande zu verschiedenen Umsetzungen angewandt. Mit Anilin giebt es *Succinyldiphenyldithiocarbamid*, $C_2H_4(CO.NH.CS.NH.C_6H_5)_2$, welches bei 207 bis 208° schmilzt und von Kaliumhydrat in Bernsteinsäure und Phenylthioharnstoff gespalten wird. *Succinyldi-o-tolyldithioharnstoff*, $C_2H_4(CO.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3)_2$, schmilzt bei 217 bis 218° und *Succinyldi-α-naphtyldithiocarbamid*, $C_2H_4(CO.NH.CS.NH.C_{10}H_7)$, bei 224 bis 225°. Durch Einwirkung von Methyl- und Benzylanilin sowie Phenylhydrazin wurden entsprechende Derivate erhalten. Mit wasserfreiem Aethylalkohol setzt sich das Succinyldithiocarbamid zu *Succinyldithiourethan*, $C_2H_4(CO.NH.CS.OC_2H_5)_2$, um, eine in dicken Prismen krystallisirende, bei 166 bis 167° schmelzende Verbindung. Durch Silbersalze und alkalische Bleilösungen werden diese Thiocarbimidderivate entschwefelt. Von Wasser wird das Succinylthiocarbimid in Bernsteinsäure und Thiocyansäure gespalten, während alkoholisches Ammoniak zur Bildung von Succinimid führt. Wie das Succinylthiocarbimid verhält sich auch das *Phtalyldithiocarbimid*, $C_6H_4(CO.NCS)_2$, ein bei etwa 112° schmelzender Körper, der jedoch nicht in analysenreinem Zustande erhalten wurde. *Ht.*

---

[1]) Chemikerzeit. 19, 1895. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 565—575.

Augustus E. Dixon. Ueber Acidylthiocarbimide [1]). — In einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung [2]) hat Verfasser das Succinyl- und Phtalylcarbimid zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Dieselbe ist nun auf Valerylthiocarbimid und Cinnamoylthiocarbimid, welche durch Umsetzung zwischen den betreffenden Säurechloriden und Bleicyanat in Gegenwart von Benzol gewonnen werden, ausgedehnt worden. Die Lösungen derselben wurden direct zu Umsetzungen mit Anilin, Toluidin, Naphtylamin, Wasser u. a. verwendet. *Valerylphenylthiocarbamid*, $C_4H_9.CO.NH.CS.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 98 bis 99°, wird von Alkali in Phenylthioharnstoff und Valeriansäure gespalten und von Silbernitrat in Valerylphenylharnstoff verwandelt. Aehnlich verhalten sich *Valeryl-o-* und *-p-tolylthiocarbamid* (Schmelzp. 142 bis 143° bezw. 116 bis 117°), *Valeryl-α-naphtylthiocarbamid* (Schmelzp. 129 bis 130°). *Valerylbenzylphenyl-ψ-thioharnstoff*, $C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5).C(SH):N.CO.C_4H_7$, aus dem Thiocarbimid und Benzylanilin, schmilzt bei 125 bis 126°. Alkoholisches Ammoniak wirkt auf das Thiocarbimid unter Bildung von *Valerylthioharnstoff*, $C_4H_9.CO.N_2H_3CS$, vom Schmelzp. 158 bis 159° ein, während absoluter Alkohol zum *Valerylthiourethan*, $C_4H_9.CO.NH.CS.OC_2H_5$, welches bei 54 bis 56° schmilzt, führt. — Aus Cinnamoylthiocarbimid wurden in gleicher Weise gewonnen: *Cinnamoylthiocarbamid* (Schmelzp. 165 bis 166°), *Cinnamoyl-o-* und *-p-Tolylthiocarbamid* (Schmelzp. 182 bis 183° und 194 bis 195°), *Cinnamoyl-α-naphtylcarbamid* (Schmelzp. 203 bis 204°), *Cinnamoylthioharnstoff* (Schmelzp. 215 bis 216°) und *Cinnamoylthiourethan* (Schmelzp. 134 bis 135°). *Ht.*

Emil Fromm. Ueber geschwefelte Abkömmlinge der Imidodicarbonsäuren [3]). — Der vom Verfasser in einer früheren [4]) Abhandlung beschriebene Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester läſst sich bei Gegenwart von Alkali benzyliren, wobei der Ester augenscheinlich in seiner tautomeren Form reagirt:

$$N{<}^{C(SH).S.C_7H_7}_{CO.SC_7H_7} + NaOH + C_7H_7Cl = C_7H_7S.CO.N:C(S.C_7H_7)_2 + NaCl + H_2O.$$

Der entstandene *ψ-Imidodicarbonsäuretrithiotribenzylester* schmilzt bei 92°. Bei der Destillation mit Kalilauge zerfällt der Ester in Kohlensäure, Ammoniak und Benzylmercaptan. — Versuche, das Phenyldithiobiuret mit Benzylmercaptan und Salzsäure zu erhitzen,

[1]) Chem. Soc. J. 67, 1040—1049. — [2]) Siehe das vorangehende Referat. — [3]) Ber. 28, 1935—1940. — [4]) JB. f. 1893, S. 1114.

führten (bei Wasserbadtemperatur) zu *Trithioallophansäurebenzylester*, $C_7H_7S.CS.NH.CS.NH_2$, schwefelgelbe Nadeln, die bei 142 bis 143° schmelzen. Von Ammoniak wird der Ester gelöst und nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle von Dibenzyldisulfid aus. In der Lösung befindet sich kein Dithiobiuret, sondern nur Rhodanammonium. *Ht.*

E. Erlenmeyer jun. Ueber Diacetylkreatin und Benzylidenacetylkreatinin[1]). — Wie auf Glycocoll wirkt Essigsäureanhydrid (bei Wasserbadtemperatur), ohne dafs Wasserabspaltung stattfindet, auch auf Kreatin ein. Es bildet sich *Diacetylkreatin*, welches bei 165° schmilzt und in wässeriger Lösung neutrale Reaction zeigt, weshalb Verfasser folgende Constitutionsformel für die Verbindung aufstellt:

$$\begin{matrix} CH_2.N.CH_3 & \\ | \quad \diagdown C(NH).NH.CO.CH_3. & \\ CO.OCO.CH_3 & \end{matrix}$$

Dagegen findet, wie auch bei Glycocoll der Fall ist, Wasserabspaltung statt, wenn das Kreatin mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid erhitzt wird. Die resultirende Verbindung ist *Benzylidenacetylkreatinin*,

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH:C\text{---}N.CH_3 \\ | \quad > C:NH, \\ CO\text{---}N.CO.CH_3 \end{matrix}$$

welches aus Alkohol in goldgelben Nadeln krystallisirt und bei 213° schmilzt. *Ht.*

S. G. Hedin. Ueber die Bildung von Arginin aus Proteïnkörpern[2]). — Verfasser hat früher über eine beim Kochen der Hornsubstanz mit Salzsäure und Zinnchlorür entstehende Verbindung, $C_6H_{14}N_4O_2$, berichtet. Durch Untersuchung ihrer Salze ist nun die Identität derselben mit dem von Schultze und Steiger aus ätiolirten Lupinen- und Kürbiskeimlingen dargestellten *Arginin* festgestellt worden. Aufser den von diesen beschriebenen Salzen hat Verfasser folgende erhalten: *Silbersalze*, $AgNO_3 + C_6H_{14}N_4O_2 + {}^1/_2HO$ und $AgNO_3 + C_6H_{14}N_4O_2.HNO_3$, sowie das *Dinitrat*, $C_6H_{14}N_4O_2.2HNO_3$. Aufser aus Hornsubstanz erhielt Verfasser die Base durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Leim, Conglutin, Albumin aus Eigelb, Albumin aus Eiweifs, eingetrocknetes Blutserum und Caseïn. Das oben genannte Silbersalz eignet sich auf Grund seiner Schwerlöslichkeit am besten für die Isolirung der Base. In Form dieses Salzes wurde

[1]) Ann. Chem, 284, 49—52. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 21, 155—168.

die gebildete Argininmenge quantitativ bestimmt und für die untersuchten Stoffe folgende Procentzahlen gefunden:

Es giebt wenigstens:	Arginin Procent
Hornsubstanz	2,25
Leim	2,6
Conglutin	2,75
Albumin aus Eigelb	2,3
Albumin aus Eiweiſs	0,8
Eingetrocknetes Blutserum . .	0,7
Caseïn	0,25

Ht.

E. Schulze. Ueber das Vorkommen von Arginin in den Wurzeln und Knollen einiger Pflanzen[1]). — Verfasser hat gefunden, daſs das von ihm früher aus Keimpflanzen dargestellte Arginin auch in den Knollen der Steckrübe *(Brassica rapa*, var. *rapifera*) und des Topinamburs *(Helianthus tuberosus)*, sowie in den Wurzeln von *Ptelea trifoliata* vorkommt. In der Abhandlung wird die Darstellung und Charakterisirung der Base beschrieben. Wahrscheinlich ist sie auch in den Wurzeln der Cichorien vorhanden. *Ht.*

A. Colson. Ueber eine Synthese complexer Amide[2]). — Bei der Destillation des Productes der Einwirkung von Acetylchlorid auf Milchsäurenitril im Vacuum entsteht neben dem Acetat des Nitrils im Allgemeinen eine bei 178° unter 15 mm Druck siedende Flüssigkeit, die in der Kälte Krystalle absetzt, welche bei 73° schmelzen und die als *Acetyllactacetamid*, $CH_3.CH(O.C_2H_3O).CO.NH.C_2H_3O$, betrachtet werden können. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt das Amid in Ammoniumacetat, Essigsäure und Milchsäure. Wird Chlorwasserstoff in Acetylmilchsäurenitril in der Kälte geleitet, bildet sich das *Hydrochlorid*, $CH_3.CH(O.C_2H_3O).CN.HCl$, welches in Eiswasser eingetragen in *Diacetyllactamid*, $[CH_3.CH(OC_2H_3O).CO]_2NH$, eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, übergeht. Dieselbe giebt mit Benzol eine Molekularverbindung, $(C_5H_7O_3)_2NH + C_6H_6$. In der Abhandlung wird auch das *Acetat des Isobutyraldehydcyanhydrins*, $(CH_3)_2.CH.CH(OC_2H_3O).CN$, aus Acetylchlorid und dem Cyanhydrin gewonnen, beschrieben. Es siedet bei 189° ohne Zersetzung und zeigt überhaupt groſse Beständigkeit. *Ht.*

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 46, 451—458. — [2]) Compt. rend. 121, 825—827.

R. Anschütz und K. Stiepel. Ueber Diamidoäther[1]. — Zwischen dem Orthoäther einer Monocarbonsäure und ihrem Orthoamid sind zwei andere Verbindungen denkbar, die als Amidoäther und Diamidoäther der Säure bezeichnet werden könnten. Einige Vertreter der letzteren Körpergruppe haben Verfasser von dem Dichloroxalsäuremethylester ausgehend bereitet. Für das Gelingen der betreffenden Versuche sind völlig trockene Lösungsmittel und völlig von Wasser befreite Ammoniakbasen erforderlich. In der Kälte in ätherischer Lösung wird der Dichloroxalsäuredimethylester mit Anilin in *Dianilidooxalsäuredimethylester* umgewandelt, während in kochender Xylollösung *Halbphenylimidooxalsäuredimethylester* entsteht:

$C{<}^{Cl_2}_{OCH_3}$	$C{<}^{(NH.C_6H_5)_2}_{OCH_3}$	$C{<}^{N.C_6H_5}_{OCH_3}$
$CO.OCH_3$	$CO.OCH_3$	$CO.OCH_3$
Dichloroxalsäure-methylester	Dianilidooxalsäure-dimethylester	Halbphenylimidooxalsäure-dimethylester.

Die letztere Verbindung bildet in Alkohol und Aether lösliche, bei 111° schmelzende Krystalle, während Dianilidooxalsäuredimethylester eine dicke, leicht zersetzliche Flüssigkeit ist. Mit 2 Mol. HCl giebt er ein festes Hydrochlorid. Durch Einwirkung von Ammoniak auf den Halbphenylimidooxalsäureester wurde ein gemischter Diamidoäther gewonnen, *Amidoanilidooxalsäuredimethyläther*,

$$CH_3O.OC.C{\lessgtr}\begin{matrix}NH_2\\NH.C_6H_5\\OCH_3\end{matrix},$$

vom Schmelzp. 215°. Entsprechende p-Toluidin- und Piperidinabkömmlinge wurden ebenfalls dargestellt. Neben dem Dianilidooxalsäureester bildet sich aus dem Dichloroxalsäuredimethylester in kleiner Menge *Diphenylamidinoxalsäureanilid*,

$$C_6H_5.NH.CO.C{<}^{N.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$$

(Schmelzp. 135°). Dieser früher von Klinger[2] in anderer Weise gewonnene Körper entsteht reichlich beim Erhitzen der Componenten auf 150 bis 160°. Aus dem Halborthooxalsäuremethylester haben Verfasser durch Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak den *Halborthooxaminsäuremethylester*, $CO(NH)_2.C(OCH_3)_3$, vom Schmelzp. 118° und beim Erhitzen mit Acetamid auf 180° einen Körper, welcher *Diacetamidinoxalsäureamid*,

$$CO(NH_2).C{<}^{N.CO.CH_3}_{NH.CO.CH_3}\ (?),$$

sein könnte, erhalten. *Ht.*

[1]) Ber. 28, 60—62. — [2]) Ann. Chem. 184, 280.

E. Castellaneta. Einwirkung von Oxalsäure und Malonsäure auf p-Amidophenol und dessen Aether[1]). — Bernsteinsäure und Phtalsäure setzen sich mit 1 Mol. Amidophenol zu substituirtem Imide um. Oxalsäure und Malonsäure reagiren dagegen nach folgender Gleichung:

$$2\,R<^{CO.OH}_{CO.OH} + 3\,C_6H_4<^{NH_2}_{OR_1} = 3\,H_2O + R<^{CO.NH.C_6H_4.OR_1}_{CO.NH.C_6H_4.OR_1} + R<^{CO_2H}_{CO.NH.C_6H_4.OR_1}.$$

Es ist hierbei gleichgültig, ob man von freier Oxalsäure oder ihren Estern ausgeht. Malonsäure zersetzt sich aber bei dem Vorgang, ehe sie in Reaction tritt, weshalb Malonsäureester angewandt werden müssen. Die gleichzeitig entstehenden Diamide und Aminsäuren lassen sich mit Hülfe von Alkohol von einander trennen, in welchem die letzteren leichter löslich sind. Die vom Verfasser beschriebenen neuen, zum Theil schön krystallisirenden Verbindungen sind folgende: *Di-p-oxyphenyloxamid* (sublimirt gegen 280°), *Diacetyldi-p-oxyphenyloxamid* (sublimirt gegen 260°), *Di-p-methoxyphenyloxamid* (Schmelzp. 256°), *p-Methoxyphenyloxaminsäure* (schmilzt bei 166 bis 167° und ihr *Aethylester* bei 108); *Di-p-äthoxyphenyloxamid* (Schmelzp. 258°); *p-Aethoxyphenyloxaminsäure* und ihr *Aethylester* (Schmelzp. 180 bis 181°, bzw. 110°); *Di-p-oxyphenylmalonamid* und sein *Diacetylderivat* (schmilzt bei 235°, bezw. gegen 210°); *Di-p-methoxyphenylmalonamid* (Schmelzp. 234°); *p-Methoxyphenylmalonaminsäure* und ihr *Aethylester*, welche bei 143 bezw. 73° schmelzen; *Di-p-äthoxyphenylmalonamid* (Schmelzp. 231°); *p-Aethoxyphenylmalonaminsäure* (Schmelzp. 143°) und ihr *Aethylester*, welcher bei 109° schmilzt. Die genannten Malonaminsäureester, welche primär entstehen, gehen bei Verseifung leicht in die Säuren über. *Ht.*

A. Miolati und S. Longo. Ueber die Beständigkeit der am Stickstoff substituirten Succinimide[2]). — Die Zersetzungsgeschwindigkeit einiger alkylsubstituirter Succinimide wurde in früher[3]) beschriebener Weise bestimmt, wobei Verfasser zu folgenden Ergebnissen gekommen sind:

Isopropylsuccinimid (Schmelzp. 61°, Siedep. 230°)	0,06781 Ac
Secundäres Butylsuccinimid (Siedep. 239 bis 240°) [?]	0,03723
Isobutylsuccinimid (Schmelzp. 28°, Siedep. 248°)	0,03886
Isoamylsuccinimid (Siedep. 261 bis 262°)	0,03356
o-Tolylsuccinimid (Schmelzp. 101 bis 102°, Siedep. 339 bis 340°)	0,08558
m-Tolylsuccinimid (Schmelzp. 111 bis 112°, Siedep. 340 bis 344°)	1,098

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 527—542. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 351—358. — [3]) JB. f. 1894, S. 1213 f.

Bemerkenswerth ist, dafs die Isopropylgruppe am Stickstoff den Ring weniger beständig macht als die normale Propylgruppe (bei n-Propylsuccinimid ist Ac = 0,055), während die Untersuchungen von Hjelt[1]) über Lactone und von Hantzsch und Miolati[2]) über Oximidanhydride ein entgegengesetztes Verhalten erwarten liefsen. Die Stellungsisomerie bei den Tolylsuccinimiden hat einen nicht unbedeutenden Einflufs auf die Reactionsgeschwindigkeit (bei p-Tolylsuccinimid ist Ac = 1,12). *Ht.*

R. Anschütz. Ueber die Constitution des Succinanils[3]). — Die in der unten referirten Abhandlung erwähnte Bildung des Tetrachlor-n-phenylpyrrols aus Dichlormaleïnchlorid, und somit indirect aus Succinanil, läfst sich ungezwungen nur von der symmetrischen Formel des letzteren erklären:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO \\ | \quad > N.C_6H_5 \\ CH_2.CO \end{array} \qquad \begin{array}{l} CCl:CCl \\ | \quad > N.C_6H_5 \\ CCl:CCl \end{array}$$

Succinanil, Tetrachlorphenylpyrrol.

Auch die Reduction des Dichlormaleïnanilchlorids zu γ-Anilidobutyrolactam steht mit der Annahme der symmetrischen Constitution des Anils in Uebereinstimmung. Es ist keine Thatsache bekannt, welche für das Succinanil die unsymmetrische Formel verlangt. *Ht.*

Richard Anschütz und Charles Beavis. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil[4]). — Verfasser berichten kurz über die Ergebnisse ihrer fortgesetzten[5]) Untersuchung über die Einwirkung von Phosphorchlorid auf Imide zweibasischer Säuren. Aus Succinanil entsteht hierbei *Dichlormaleïnanilidchlorid*,

$$\begin{array}{l} CCl.CCl_2 \\ || \quad > N.C_6H_5, \\ CCl.CO \end{array}$$

vom Schmelzp. 123°. Methyl- und Aethylalkohol führen diese Verbindung in *Dichlormaleïnaniliddimethyläther*,

$$\begin{array}{l} CCl.C(OCH_3)_2 \\ || \quad > N.C_6H_5 \\ CCl.CO \end{array}$$

(Schmelzp. 110°), und *Dichlormaleïnanildiäthyläther*,

$$\begin{array}{l} CCl.C(OC_2H_5)_2 \\ || \quad > N.C_6H_5 \\ CCl.CO \end{array}$$

---

[1]) JB. f. 1892, S. 104. — [2]) JB. f. 1893, S. 1336. — [3]) Ber. 28, 59—60. — [4]) Ber. 28, 57—58. — [5]) JB. f. 1891, S. 1973 f.

(Schmelzp. 96°), über. Neben dem Dichlormaleïnanilchlorid bildet sich bei Einwirkung von 4 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Succinanil das *Tetrachlor-n-phenylpyrrol*,

$$\begin{matrix} CCl.CCl \\ \| \quad >N.C_6H_5 \\ CCl.CCl \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CCl:CCl \\ | \quad >N.C_6H_5, \\ CCl:CCl \end{matrix}$$

welches in Petroläther leichter löslich ist und bei 93° schmilzt. Aus dem Dichlormaleïnanil entsteht bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid, neben dem Dichlormaleïnchlorid, *Tetrachlorsuccinanil*,

$$\begin{matrix} CCl_2.CO \\ | \quad >N.C_6H_5, \\ CCl_2.CO \end{matrix}$$

Schmelzp. 157°. Von Dichlormaleïnchlorid ausgehend wurden weiter folgende Umwandlungsproducte erhalten: *Anildiomonochlormaleïnanil*,

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH.C—CO \\ \| \quad >N.C_6H_5 \\ CCl.CO \end{matrix}$$

(Schmelzp. 188°), *Methylanilidomonochlormaleïnanil*,

$$\begin{matrix} {C_6H_5 \atop CH_3}>N.C—CO \\ \| \quad >N.C_6H_5 \\ CCl.CO \end{matrix}$$

(Schmelzp. 189°), *Dichlormaleïndianil*,

$$\begin{matrix} CCl.C:N.C_6H_5 \\ \| \quad >N.C_6H_5, \\ CCl.CO \end{matrix}$$

(Schmelzp. 186°), und *Dichlormaleïn-p-toluildipiperid*,

$$\begin{matrix} CCl.C(NC_5H_{10})_2 \\ \| \quad >N.C_6H_4.CH_3, \\ CCl.CO \end{matrix}$$

welches prachtvolle gelbe Krystalle vom Schmelzp. 107° bildet. Durch Reduction des Dichlormaleïnchlorids nach der Methode von Saytzeff entsteht *γ-Anilidobutyrolactam*,

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \quad >N.C_6H_5 \\ CH_2.CO \end{matrix}$$

(Schmelzp. 68°), eine Reaction, welcher die Ueberführung des Succinylchlorids in Butyrolacton entspricht. *Ht.*

A. Piutti. Einwirkung der Bernsteinsäure auf das p-Amidophenol und seine Aether[1]. — Ueber diese Arbeit wurde bereits im JB. f. 1896[2]) aus anderer Quelle[3]) berichtet. *Ht.*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 509—518. — [2]) JB. f. 1896, S. 1149. — [3]) Ber. 29, 84—86.

A. Piutti. Einwirkung von Jod auf Imide und substituirte Imide [1]). — Werden Imide in essigsaurer Lösung mit concentrirter wässeriger Jodjodkaliumlösung behandelt, so vermögen sie sich mit 2 oder 3 At. Jod und gleichzeitig mit Jodkalium zu verbinden. Es wurden dargestellt das *Jodderivat des p-Aethoxyphenylsuccinimids*, $[C_2H_4(CO)_2N.C_6H_4.OC_2H_5]_2KJ.J_2$, schwarze Krystalle vom Schmelzp. 175°, das entsprechende *Methoxyderivat*, welches monoklin (Scacchi) krystallisirt und bei 150° schmilzt, die *Jodjodkaliumverbindung des Succinimids*, $[C_2H_4(CO)_2NH]_4KJ.J_3$, rothe Prismen vom Schmelzp. 145°. Aufserdem beschreibt Verfasser das *Jodderivat des Metaacetins* $[C_6H_4(OCH_3)NH.CO.CH_3]_2J_3$, welches rothbraune Blätter bildet. Diese übrigens leicht dissociirenden Verbindungen besitzen antiseptische Wirkung. *Ht.*

Y. Kinoshita. Ueber die Gegenwart von Asparagin in der Wurzel von Nelumbo nucifera [2]). — Die frische Wurzel dieser Pflanze, in Japan als Nahrungsmittel von hohem Werthe, wurde zu Brei zerquetscht und mit etwas Wasser abgeprefst. Der eingedampfte und mit 60 proc. Alkohol ausgezogene Saft lieferte 2 Proc. der Wurzelsubstanz an *Asparagin*. *O. H.*

C. Sani. Ueber ein neues Asparagin [3]). — Wird Fumarsäureäthylester mit Benzylamin und Alkohol 48 Stunden auf 130 bis 135° erhitzt, so gewinnt man, neben einem nicht untersuchten Syrup, eine krystallinische Verbindung, welche bei 149 bis 150° schmilzt und die Zusammensetzung $C_7H_7.NH.CO.CH_2.CH(NH.C_7H_7).CO.NH.C_7H_7$ besitzt. In verdünntem Alkohol gelöst, wird sie beim Kochen mit Baryumhydrat in *Dibenzylasparagin*, $CO_2H.CH_2.CH(NH.C_7H_7).CO.NH.C_7H_7$, übergeführt. Dieses krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, welche bei 204 bis 205° schmelzen, und wird von Baryumhydrat nicht weiter zersetzt. *Ht.*

William A. Tilden und B. M. C. Marshall. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Asparagin und Asparaginsäure. Bildung von Chlorbernsteinsäure [4]). — Wie in der vorstehend referirten Abhandlung erwähnt wurde, wirkt Nitrosylchlorid auf Asparagin unter Bildung von Fumarsäure und einer Chlorbernsteinsäure ein. Das zugleich vorhandene Ammoniumchlorid erweist, dafs intermediär Asparaginsäure entsteht. Die erhaltene Chlorbernsteinsäure krystallisirt in harten Prismen und schmilzt bei 174°. Sie ist linksdrehend und zwar ist $[\alpha]_D = -19{,}67^\circ$. Die Säure ist also

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 518—527. — [2]) College of Agriculture Bulletin 2, 203—204; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 45. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, II, 214—217. — [4]) Chem. Soc. J. 67, 494—496.

l-Chlorbernsteinsäure. Die d-Säure ist früher von Walden[1]) und die i-Säure von Anschütz und Bennert[2]) untersucht worden. *Ht.*

W. Körner und A. Menozzi. Einwirkung von Methyljodid auf Dimethylasparagin[3]). — Ueber diese Arbeit wurde bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet[4]). *Ht.*

R. Seldner. Glutarimid[5]). — Im Anschlufs zu den Untersuchungen von Miller[6]) über die Bildung des Succinimids hat Verfasser versucht, in ähnlicher Weise das Glutarimid darzustellen und dasselbe thatsächlich erhalten: 1. Durch Erhitzen von Glutarsäure mit Acetonitril; 2. durch Erhitzen von Glutarsäurenitril mit Essigsäure und 3. durch Erhitzen von Glutarsäure mit Glutarsäurenitril. Die letztgenannte Reaction:

$$CH_2{<}\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix} + CH_2{<}\begin{matrix}CH_2.CN\\CH_2.CN\end{matrix} = 2CH_2{<}\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}{>}NH$$

gab die beste Ausbeute. *Ht.*

A. Pinner. Ueber die Existenz der aus Blausäure entstehenden Imidoäther[7]). — Verfasser widerlegt die Gründe, welche Nef veranlafst haben, zu behaupten, dafs der *salzsaure Formimidoäther* nicht existirt. Diese Behauptung, welche in dem Streben Nef's, die Blausäure unter keinen Umständen als Nitril der Ameisensäure gelten zu lassen, wurzelt, hat nach Verfasser keine Berechtigung. *Ht.*

Felix Lengfeld und Julius Stieglitz. Ueber Imidoäther der Kohlensäure[8]). — Verfasser haben früher[9]) gefunden, dafs Aethylanilidochlorformat durch Salzsäure in Aethylchlorid und Chlorformanilid gespalten wird. Wirkt Bromwasserstoff auf Aethylanilidochlorformat ein, so resultirt unter Abspaltung von Chlor- und Bromäthyl ein Gemisch aus Chlorformanilid und *Bromformanilid*, $BrCO.NHC_6H_5$, welches letztere auch durch Ueberleiten von trockenem Bromwasserstoffgas über frisch destillirtes Phenylisocyanat entsteht. Es schmilzt bei 67° und zersetzt sich bei 85 bis 100° in Phenylisocyanat und Bromwasserstoff. Durch Salzsäuregas wird es nicht in Chlorformanilid verwandelt. Um Aethylanilidobromformat zu erhalten, haben Verfasser zuerst das *Phenylimidocarbonylbromid*, $C_6H_5N:CBr_2$, durch Addition von Brom an Phenylisocyanid gewonnen und auf dasselbe Natriumäthylat einwirken lassen. Das so gewonnene *Aethylanilidobrom-*

---

[1]) JB. f. 1893, S. 759. — [2]) Ber. 15, 642; JB. f. 1882, S. 851. — [3]) Gazz. chim. ital. 25, I, 97—100. — [4]) JB. f. 1894, S. 1212 f. — [5]) Amer. Chem. J. 17, 532—535. — [6]) JB. f. 1894, S. 1214. — [7]) Ber. 28, 2454—2458. — [8]) Amer. Chem. J. 17, 98—113. — [9]) JB. f. 1893, S. 935; f. 1894, S. 1312 f.

format, $C_6H_5N:CBr(OC_2H_5)$, gleicht der entsprechenden Chlorverbindung, zersetzt sich beim Erhitzen in Aethylbromid und Phenylisocyanat und bei Einwirkung von Bromwasserstoff in Aethylbromid und Bromformanilid. Verfasser nehmen bei der letztgenannten Reaction, sowie bei der entsprechenden Bildung von Chlorformanilid, eine intermediäre Addition des Halogenwasserstoffs an:

$$Br.C\begin{matrix}\diagup N.C_6H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + HBr = C_6H_5.NH.C\begin{matrix}\diagup Br\\ -Br\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$$

Die Isolirung eines solchen intermediären Productes gelang nicht hier, wohl aber aus dem Phenylanilidochlorformat, welches mit trockenem Chlorwasserstoffgas *Phenoxyformphenylamidochlorid*, $C_6H_5O.CCl_2.NH.C_6H_5$ (Schmelzp. 65°), liefert. — Leitet man in eine Lösung von Carbodiphenylimid in Benzol Chlorwasserstoffgas ein, ohne zu kühlen, so erstarrt die Lösung zu einem Brei. Fährt man mit dem Einleiten fort, so löst sich der Niederschlag wieder auf, und nach längerem Stehen bilden sich kurze Prismen von *Carbodiphenylimiddichlorid*, $(C_6H_5.N)_2C.2HCl$. Die Krystalle fangen bei 130° an zu schmelzen und werden durch Kochen mit Wasser in Carbanilid verwandelt. Das von Weith[1]) erwähnte *Monochlorid* oder *Chlorformdiphenylamidin*, $Cl.C(NH.C_6H_5):N.C_6H_5$, wird erhalten, wenn man Carbodiphenylimid in Ligroin löst und Chlorwasserstoff unter Kühlung einleitet, aber das Einleiten unterbricht, ehe noch vollständige Fällung eingetreten ist. Es schmilzt bei 92 bis 95° und wird von Natriumäthylat in *Aethoxyformdiphenylamidin* oder *Aethylisocarbanilid*, $C_2H_5O.C(NH.C_6H_5):N.C_6H_5$, übergeführt. *Ht.*

W. Marckwald. Ueber Tautomerie bei Amidinen und Guanidinen[2]). — Wie Verfasser gefunden hat, sind die Amidine von der Form

$$R.C\begin{matrix}\nearrow NR'\\ \searrow NHR''\end{matrix} \quad \text{und} \quad R.C\begin{matrix}\nearrow NHR'\\ \searrow NR''\end{matrix}$$

identisch. Dieses gilt auch für die Guanidine

$$RN:C(NH.R')_2 \quad \text{und} \quad RNH:C.NH.R' \atop \quad\quad\quad\quad \| \atop \quad\quad\quad\quad N.R'$$

Ht.

Th. Curtius. Hydrazide und Azide organischer Säuren. IV. Abh. G. Schöfer und N. Schwan. Ueber einige Hydrazide einbasischer und zweibasischer Säuren der Fettreihe[3]). — Die

[1]) JB. f. 1874, S. 825. — [2]) Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1894, S. 115; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 161. — [3]) J. pr. Chem. [2] 51, 180—196.

Bildungsweisen und die Eigenschaften der primären Hydrazide der Fettsäuren sind denjenigen des Benzhydrazids ganz analog, nur zeigen sie gröſsere Löslichkeit in Wasser. Gleiche Moleküle Ameisensäureester und Hydrazinhydrat vereinigen sich unter Erwärmung zu *Formhydrazid*, $HCO.NH.NH_2$, welches aus Alkohol in hygroskopischen Tafeln vom Schmelzp. 54° krystallisirt. Es condensirt sich leicht mit Benzaldehyd zu *Benzalformylhydrazin*, $HCO.NH.N:CH.C_6H_5$, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 134°. Aehnliche Condensationsproducte bildet es mit p-Oxybenzaldehyd und Acetessigester. Die betreffenden Verbindungen schmelzen bei 243°, bezw. 91°. Werden Ameisensäureester und Hydrazinhydrat einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 100 bis 130° erhitzt, so bildet sich *Diformylhydrazin*, $HCO.NH.NH.COH$. Dieselbe Verbindung erhält man durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung auf Formylhydrazin. Sie löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether und schmilzt bei 159 bis 160°. Das aus Essigester und Hydrazin erhaltene *Acethydrazid*, $CH_3.CO.NH.NH_2$, krystallisirt in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 62°. Es ist hygroskopisch und auch in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich. Das *Acetylbenzalhydrazin*, $CH_3.CO.NH.N:CH.C_6H_5$, schmilzt bei 134°. *Cyanacethydrazid*, $NC.CH_2.CO.NH.NH_2$, aus Cyanessigester und Hydrazinhydrat, schmilzt bei 114,5 bis 115° und wird von Alkalien zu Malonsäure, Ammoniak und Hydrazin verseift. Verschiedene Condensationsproducte dieses Hydrazids mit Aldehyden und Ketokörper werden in der Abhandlung beschrieben. — Gleiche Moleküle Malonsäureester und Hydrazinhydrat wirken in der Kälte energisch auf einander ein und das Gemisch erstarrt zu einer krystallinischen Masse von *Malonhydrazid*, $CH_2(CO.NH.NH_2)_2$, welches, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, Nädelchen oder Blättchen bildet, die bei 152° schmelzen. Sie sind in Aether unlöslich, in kaltem Wasser und verdünntem Alkohol schwer löslich. Gegen Mineralsäuren ist die Verbindung verhältniſsmäſsig beständig. Aus einer wässerigen Lösung des Hydrazids fällt Salzsäure das *Hydrochlorid*, $C_3O_2N_4H_8$, 2HCl. Die Condensationsproducte mit Benzaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Zimmtaldehyd schmelzen bei 226°, bezw. 163 und 217°. — Das *Succinhydrazid*, $NH_2.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2$, ist in absolutem Alkohol schwer, in Wasser leicht, in Aether unlöslich. Es krystallisirt in Blättern und schmilzt bei 167°. Sein Verhalten entspricht dem des Malonhydrazids; wie dieses condensirt es sich leicht mit den oben genannten Aldehyden, sowie mit Acetophenon. Bei Einwirkung salpetriger Säure

auf Succinhydrazid entwickelt sich Stickstoff, und es entsteht ein anhydridartiger Körper, welcher die Formel $C_4H_6N_2O_2$ zu besitzen scheint und als ein symmetrisches secundäres Hydrazid aufgefafst werden kann. — Oxalsäureester und Hydrazinhydrat reagiren stürmisch mit einander unter Bildung von *Oxalhydrazid*, $NH_2.NH.CO.CO.NH.NH_2$, welches sich in kaltem Wasser bedeutend schwerer als die vorgenannten Hydrazide löst und in langen, dicken Nadeln krystallisirt, welche sich bei 235° zersetzen. Bei Einwirkung von salpetriger Säure und von Quecksilberoxyd entsteht, wie bei Succinhydrazid, ein anhydridartiges Product. Die Condensationsverbindungen mit Benzaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Zimmtaldehyd bilden sehr hoch schmelzende Körper, die in Alkohol kaum löslich sind. *Ht.*

Th. Curtius. Hydrazide und Azide organischer Säuren. V. Abhandl. Th. Curtius und N. Schwan. Ueber substituirte Glycolsäureester und das Glycolhydrazid [1]. — Durch Einwirkung von Alkoholen und Säuren auf Diazoessigester lassen sich substituirte Glycolsäureester beliebiger Art herstellen [2]. Reines Wasser reagirt nicht mit Diazoessigester, löst man diesen aber in Aether, setzt die berechnete Menge Wasser und ein paar Tropfen Schwefelsäure hinzu, so bildet sich Glycolsäureester. Bei Einwirkung von Benzylalkohol und Aethylalkohol auf die Diazoverbindung wurden *Benzylglycolsäureester* und *Aethylglycolsäureester* erhalten. Mit Säuren zusammengebracht, reagirt Diazoessigester, theils bei Zimmertemperatur, theils beim Erhitzen unter Bildung der betreffenden Säurederivate des Glycolsäureesters. Es wurde in dieser Art dargestellt *Hippurglycolsäureester*, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.O.CH_2.CO_2C_2H_5$, *Oxalylglycolsäureester*, $C_2O_2(OCH_2.CO_2C_2H_5)_2$ (Schmelzp. 54°), und *Succinylglycolsäureester*, $C_2H_4C_2O_2(OCH_2.CO_2C_2H_5)_2$ (Schmelzp. 72,5°). Auf die letztgenannten Verbindungen wirkt Hydrazinhydrat unter Bildung der entsprechenden Säurehydrazide sowie Glycolhydrazid ein, z. B.:

$$\underset{\text{Hippurglycolsäureester}}{C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.OCH_2.CO_2C_2H_5} + 2N_2H_4.H_2O$$
$$= \underset{\text{Hippurhydrazid}}{C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2} + \underset{\text{Glycolhydrazid}}{HO.CH_2.CO.NH.NH_2} + 2H_2O + C_2H_5.OH$$

Diese Hydrazide sind mit den früher aus Hippursäureester [3], Oxalsäureester und Bernsteinsäureester gewonnenen Verbindungen identisch (siehe vorstehende Abhandlung). Aehnlich verhält sich

[1] J. pr. Chem. [2] 51, 353—371. — [2] JB. f. 1888, S. 1732. — [3] JB. f. 1890, S. 1097 f.

Benzylglycolsäureester, welcher neben Glycolhydrazid *Benzylglycolhydrazid*, $C_6H_5.CH_2.O.CH_2.CO.NH.NH_2$, liefert. Dieses wurde nicht in ganz reinem Zustande erhalten, wohl aber sein Benzaldehydderivat, *Benzalbenzylglycolhydrazin*, $C_6H_5.CH_2.OCH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$, welches gut krystallisirt und bei 95° schmilzt. Das oben genannte *Glycolhydrazid*, $HO.CH_2.CO.NH.NH_2$, ist mit dem früher unter dem Namen *Amidoglycocoll* beschriebenen und als Hydrazinessigsäure aufgefafsten Verbindung identisch [1]). Durch Molekulargewichtsbestimmung wurde die einfache Formel desselben bestätigt. In wässeriger Lösung wird Glycolhydrazid durch Salzsäure schon in der Kälte in Hydrazinsalz und Glycolsäure gespalten. Aus alkoholischer Lösung wird durch Salzsäuregas ein Salz, $HO.CH_2.CO.N_2H_3$, 2HCl, gefällt. Mit Benzaldehyd, o- und p-Oxybenzaldehyd, Acetophenon und Acetessigester liefert das Glycolhydrazid krystallinische Additionsproducte von normaler Zusammensetzung. Erhitzt man Glycolhydrazid etwa zehn Stunden lang auf 170 bis 175°, so entweicht Wasser und Ammoniak. Die zurückbleibende erstarrende Masse ist *Glycolhydrazidanhydrid* oder *Hydraziglycolid*,

$$\begin{array}{l} CH_2.NH.NH.CO \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CO.NH.NH-CH_2, \end{array}$$

welches in feinen Nadeln oder Blättchen krystallisirt und bei 205 bis 206° schmilzt. Dieses Anhydrid löst sich noch in Wasser von 20° leicht, ist dagegen fast unlöslich in Wasser von 0°. In heifsem Alkohol ist es leicht, in Aether unlöslich. Beim Kochen mit Alkalien und verdünnten Säuren ist das Hydraziglycolid beständig. Sein salzsaures Salz enthält nur 1 Mol. HCl. *Ht.*

Th. Curtius. Hydrazide und Azide organischer Säuren. VI. Abhandl. H. A. Foesterling. Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtalsäure- und Maleïnsäureanhydrid [2]). — Läfst man Hydrazinhydrat auf Phtalsäureanhydrid in alkoholischer Lösung wirken, so entsteht *Phtalhydrazid*:

$$C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CO\\ \diagdown\diagup \\ CO\end{smallmatrix}{>}O + N_2H_4, H_2O = C_6H_4(CO)_2N_2H_2 + 2H_2O.$$

Die Eigenschaften dieser Verbindung stehen nur mit einer symmetrischen Constitution derselben:

$$C_6H_4{<}\begin{array}{l}CO.NH\\ \qquad\;\, | \\ CO.NH\end{array}$$

[1]) JB. f. 1890, S. 1097 f. — [2]) J. pr. Chem. [2] 51, 371—378.

in Uebereinstimmung. Das Phtalhydrazid ist ein fein krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser unlöslich, in heifsem Wasser schwer löslich ist. In siedendem Alkohol löst es sich in geringer Menge, in Aether ist es unlöslich. Es schmilzt noch nicht bei 340°. In wässeriger Lösung reagirt das Phtalhydrazid lebhaft sauer und verhält sich als einbasische Säure, welche mit Alkalien lösliche Salze bildet. Es wurde vom Verfasser dargestellt das *Kaliumsalz*, $C_6H_4(CO)_2N_2HK + 4H_2O$, *Natriumsalz*, $C_6H_4(CO)_2N_2HNa$, *Silbersalz*, $C_6H_4(CO)_2N_2HAg$, *Baryumsalz*, $[C_6H_4(CO)_2N_2H]_2Ba + 2H_2O$ und *Calciumsalz*, $[C_6H_4(CO)_2N_2H]_2Ca$. Das letztgenannte sowie das Silbersalz sind in Wasser unlöslich, das Baryumsalz ist schwer löslich. Mit Benzaldehyd condensirt sich das Hydrazid nicht. Von Säuren und Alkalien, selbst von concentrirten in der Wärme, wird es nicht gespalten. Nur concentrirte Salpetersäure wirkt zerstörend ein. Essigsäureanhydrid führt die Verbindung in *Diacetylphtalhydrazid*, $C_6H_4(CO)_2N_2(C_2H_3O)_2$, über, ein gut krystallisirender, bei 114° schmelzender Körper. *Methylphtalhydrazid*, $C_6H_4(CO)_2N_2H.CH_3$, aus dem Silbersalze gewonnen, schmilzt bei 235°. Mit Chloressigester reagirt das Hydrazid unter Bildung von *Phtalhydrazidessigester*,

$$C_6H_4\begin{cases}CO.NH \\ \quad\; | \\ CO.N.CH_2.CO_2C_2H_5\end{cases}$$

welcher aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, die gelb gefärbt sind und oberhalb 300° schmelzen. Durch Verseifung wurde daraus die *Phtalhydrazidessigsäure*, $C_6H_4(CO)_2N_2H.CH_2.CO_2H$, gewonnen, eine schwer lösliche hochschmelzende Verbindung, die als ein Derivat der bisher nicht bekannten Hydrazinessigsäure betrachtet werden kann. Versuche, aus ihr die letztgenannte Säure zu gewinnen, führten zu keinem Resultate. Das *Ammoniumsalz* der Säure ist ein gelblichweifses Pulver und das *Diammoniumsalz*,

$$C_6H_4\begin{cases}CO.NH \\ \quad\; | \\ CO.N.N_2H_5\end{cases}$$

ein in Wasser leicht lösliches, oberhalb 270° schmelzendes Krystallpulver. Die neutral reagirende Lösung desselben spaltet sich partiell schon beim Kochen mit Wasser in Phtalhydrazid und Hydrazinhydrat. Durch Oxydationsmittel wird das Hydrazid wesentlich in Stickstoff und Phtalsäure gespalten, vom Reductionsmittel hingegen nur schwierig angegriffen. Mit dem Phtalhydrazid isomer ist das von Rothenburg aus Phtalimid gewonnene *(n)-Amidophtalimid*,

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}C:N.NH_2\\ \diamond\\ CO\end{matrix}\rangle O$$

Läfst man gleiche Moleküle Maleïnsäureanhydrid und Hydrazin in verdünnt alkoholischer oder Eisessiglösung auf einander einwirken, so resultirt ein Gemenge verschiedener Körper, aus dem durch fractionirte Krystallisation zwei isolirt werden konnten, nämlich *(n)-Amidomaleïnimid*,

$$C_2H_2\langle\begin{matrix}C:N.NH_2\\ \diamond\\ CO\end{matrix}\rangle O$$

und *Maleïnhydrazid*,

$$C_2H_2\langle\begin{matrix}CO.NH\\ |\\ CO.NH\end{matrix}$$

welches letztere dem Phtalhydrazid entspricht. Die erstgenannte Verbindung ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und schmilzt scharf bei 111°. Sein *Acetylderivat* zeigt einen Schmelzpunkt von ca. 280°. Das Maleïnhydrazid verhält sich dem Phtalhydrazid ähnlich. Versetzt man Maleïnsäure, in Alkohol gelöst, tropfenweise mit Hydrazinhydrat, so scheidet sich *maleïnsaures Hydrazin*, $C_2H_2(CO_2H)_2.N_2H_4$, als lockeres Pulver vom Schmelzp. 127° aus. Es krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, mit 1 und 2 Mol. H_2O aus. Beim Kochen mit Aceton erleidet das maleïnsaure Hydrazin die schon früher [1]) beobachtete merkwürdige Umlagerung in *maleïnsaures Trimethylpyrazolin*,

$$\begin{matrix} & CH_2.C(CH_3)_2 & \\ & | & >NH,\ C_2H_2(CO_2H)_2. \\ CH_3.C & & N \end{matrix}$$

Fumarsaures Hydrazin (Schmelzp. 157°) unterliegt dieser Reaction nicht. *Ht.*

Th. Curtius. Hydrazide und Azide organischer Säuren. X. Abhandl. R. Radenhausen. Ueber Hydrazide substituirter Amidosäuren und das Hydrazid der Fumarsäure [2]). — In der Abhandlung wird die Einwirkung von Hydrazin auf acidylsubstituirte Amidosäureester, sowie auf Phenylamidoessigsäureester und Fumarsäureester beschrieben. Bei den erstgenannten gelang nur die Gewinnung des Hydrazids des Acetylglycocolls. In anderen

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 535; JB. f. 1894, S. 1936 u. 1940. — [2]) J. pr. Chem. [2] 52, 433—454.

Fällen (Phtalyl- und Succinylglycinester) wird bei der Reaction der Amidoessigsäurerest stets verdrängt, z. B.:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix} C:N.CH_2.CO_2C_2H_5 \\ >O \\ CO \end{matrix}\right. + N_2H_4, H_2O = C_6H_4\left<\begin{matrix} CO.NH \\ | \\ CO.NH \end{matrix}\right. + NH_2.CH_2.CO_2C_2H_5 + H_2O.$$

Phtalylglycinester

Die bei den Versuchen angewandten acidylsubstituirten Glycinester wurden in der Art gewonnen, dafs man äquimolekulare Mengen von salzsaurem Glycinester, welcher leicht zugänglich ist, und Säureanhydrid mit der berechneten Menge trockener Soda vermischt und gelinde erwärmt. Die Ausbeuten sind beträchtlich, bis zu 60 Proc. Dargestellt wurden aufser Benzoylglycinester, *Acetylglycinester* (Schmelzp. 48°, Siedep. ca. 260°), *Succinylglycinester* vom Schmelzp. 66° und *Phtalylglycinester*, welcher bei 105° schmilzt. Acetursäureester reagirt mit Hydrazin unter Bildung von *Aceturhydrazid*, $CH_3.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$, welches aus alkoholischer Lösung bei Zusatz von Aether in langen prismatischen Krystallen sich ausscheidet und bei 115° schmilzt. Zugleich bildet sich in geringer Menge das in kaltem Alkohol nicht lösliche *Diaceturhydrazid*, $(CH_3.CO.NH.CH_2.CO)_2N_2H_4$, ein weifses Krystallpulver vom Schmelzp. 250°. Das Aceturhydrazid zeigt die bekannten Eigenschaften eines primären Säurehydrazids und ist noch leichter zersetzbar als Hippurhydrazid. Mit Benzaldehyd liefert es *Benzalaceturylhydrazin*, $CH_3.CO.NH.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$, welches bei 198° schmilzt. Von salpetriger Säure wird es in *Aceturazid*, $CH_3.CO.NH.CH_2.CON_3$, und *Aceturcarbanil*, $CH_3.CO.NH.CH_2.N:CO$ (?), übergeführt. Während, wie schon oben erwähnt, Phtalyl- und Succinylglycinester nicht in normaler Weise mit Hydrazin reagiren, liefert das Phenylglycinester (aus Diazoessigester und Anilin bereitet) das *Phenylglycinhydrazid*, $C_6H_5.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$, das aus Wasser oder Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 126,5° schmelzen, krystallisirt. Es condensirt sich mit Benzaldehyd und Aceton und liefert mit salpetriger Säure *Nitrosophenylglycinazid*, $C_6H_5.N(NO)CH_2.CO.N_3$, gelbe Krystallnädelchen vom Schmelzp. 41 bis 42°. Aus Fumarsäuredimethylester und Hydrazinhydrat entsteht das normale *Fumarhydrazid*, $C_2H_2(CO.NH.NH_2)_2$, welches aus Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 220° unter Aufschäumen schmelzen. Es verhält sich wie ein primäres Acidylhydrazid. Säuert man eine wässerige Lösung, welche Fumarhydrazid und Natriumnitrit enthält, mit Eisessig an, so scheidet sich *Fumarazid*, $C_2H_2(CO.N_3)_2$, aus, ein heftig explodirender

Körper. Durch Kochen des Fumarhydrazids mit Alkohol bildet sich *Fumarcarbaminsäureäthylester*, $C_2H_2(NH.CO_2C_2H_5)_2$, welches bei 220° schmilzt. *Ht.*

Th. Curtius. Notiz über Säurehydrazide und Azide [1]. — Der Aufsatz enthält nur einige durch die Publication H. Wolff's [2]) über die Einwirkung von Säurehydraziden auf Zucker veranlafste Bemerkungen. *Ht.*

A. Salomon u. E. Pohl. Ueber die Einwirkung von Hydrazinen auf Acetylentetracarbonsäureester [3]. — Durch Einwirkung von Hydrazin auf Acetylentetracarbonsäureester erhielten Verfasser ein *Dihydrazid*, entsprechend der Gleichung:

$$(RO.OC)_2CH:CH(CO.OR)_2 + 2NH_2.NH_2 = \begin{array}{l} NH.CO.CH.CO.NH \\ | \qquad\quad | \qquad\quad | \\ NH.CO.CH.CO.NH \end{array} + 4R.OH.$$

Das Hydrazid läfst sich nicht umkrystallisiren, kann aber durch mehrmaliges Lösen in Sodalösung und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt werden. Es besitzt nämlich stark saure Eigenschaften. Die *Baryum-* und *Calciumsalze* besitzen die Formeln: $Ba(C_6H_4N_4O_4) + aq.$ und $Ca(C_6H_4N_4O_4) + 2aq.$ Auf Grund der Curtius'schen Arbeiten mufs folgende Formel für die Salze angenommen werden:

$$\begin{array}{l} NH.CO.CH.CO.N— \\ | \qquad\quad | \qquad\quad | \\ N—CO.CH.CO.NH \\ \llcorner\text{———}M\text{———}\lrcorner \end{array}$$

Bei Anwendung von Phenyl- und Tolylhydrazin wurden *Tetrahydrazide* gewonnen. Einem von Curtius ausgesprochenem Wunsche zu Folge wurde die Arbeit nicht weiter fortgesetzt. *Ht.*

Harnsäure. Purine.

Rudolf Andreasch. Ueber Dimethylviolursäure und Dimethyldilitursäure [4]. (I. Abhandlung.) — *Dimethylviolursäure (Dimethylisonitrosomalonylharnstoff)*, $C_6H_7O_4N_3 + H_2O$ (Formel I), wird durch Erwärmen einer wässerigen Dimethylalloxanlösung mit Hydroxylaminchlorhydrat auf dem Wasserbade erhalten und krystallisirt aus Aceton oder Wasser in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 141°. Zur Darstellung des Dimethylalloxans aus

[1] Ber. 28, 522—523. — [2] Daselbst, S. 160. — [3] Daselbst, S. 1722—1724. — [4] Monatsh. Chem. 16, 17—33.

den Oxydationsproducten des Caffeïns hat Verfasser theils die Methode der Aetherausschüttelung benutzt, theils das Verfahren von E. Fischer, das auf der Oxydation der Amalinsäure mit Salpetersäure beruht. *Salze der Dimethylviolursäure.* Das neutrale Kaliumsalz, $C_6H_6KO_4N_3$, bildet dünne, violett schimmernde Blättchen, das saure Kaliumsalz, $C_6H_6KO_4N_3 + C_6H_7O_4N_3$, orange gelbe Nadeln, das neutrale Natriumsalz pfirsichblutrothe Nadeln, das saure Natriumsalz orangerothe Nadeln, das Ammoniumsalz zarte, rothe Nadeln, das Baryumsalz, $(C_6H_6O_4N_3)_2Ba + 4H_2O$, granatrothe, vierseitige Täfelchen, das Strontiumsalz ($+ 2H_2O$) rothe Nadeln, das Zinksalz rothorange Täfelchen, das Cadmiumsalz vierseitige Täfelchen, das Bleisalz hellrothe Warzen oder rosenrothe Nadeln, das Silbersalz blauviolette Nadeln. Bei der Reduction der Dimethylviolursäure mit Zinn und Salzsäure entsteht Amalinsäure. — *Dimethyldilitursäure (Dimethylnitrobarbitursäure)*, $C_6H_7O_5N_3$ (Formel II),

```
      NCH3—CO                   NCH3—CO
     /      |                  /      |
I. CO       C=N.OH      II.  CO       CH.NO2
     \      |                  \      |
      NCH3—CO                   NCH3—CO
```

entsteht durch Uebergiefsen von je 5 g Dimethylviolursäure mit je 3 ccm concentrirter Salpetersäure und Erwärmen auf dem Wasserbade, bis die Entwickelung der nitrosen Dämpfe aufhört; sie scheidet sich aus Wasser in dünnen, aus Nadeln bestehenden Krusten oder in warzigen Krystallen aus. Schmelzp. 131 bis 132°. Bei der Oxydation der Dimethylviolursäure mit Salpetersäure bei höherer Temperatur erhält man neben Dimethyldilitursäure eine in Wasser schwer lösliche Substanz, welche sich in Ammoniak mit rothgelber Farbe löst. *Salze der Dimethyldilitursäure:* Kaliumsalz, $C_6H_6KN_3O_5$, grünlichgelbe Nädelchen; Natriumsalz ($+ H_2O$), gelbe Nadeln; Ammoniumsalz, lange, glänzende Nadeln; Calciumsalz, $(C_6H_6N_3O_5)_2Ca$, dicke Prismen; Baryumsalz ($+ 2H_2O$), rosenfarbige Nadeln; Strontiumsalz, dicke, licht kornblumenblaue Krystalle; Magnesiumsalz ($+ 4H_2O$), gelblichgrüne Nadeln; Bleisalz, $C_6H_6N_3O_5.Pb.OH$, gelbe Blättchen; Silbersalz, $C_6H_6N_3O_5Ag$, grauviolette, glasglänzende Prismen. — Durch Erwärmen mit überschüssigem Alkali werden Dimethylviolursäure und Dimethyldilitursäure leicht zersetzt; erstere Säure entwickelt dabei Methylamingeruch. Durch gemäfsigte Alkaliwirkung wird unter Wasseraufnahme und Bildung der methylirten Amide der Nitrosomalonsäure resp. Nitromalonsäure Kohlensäure abgespalten. *Min.*

R. Andreasch. Ueber Dimethylviolursäure und Dimethyldilitursäure[1]. (II. Abhandlung.) — Im Verfolg seiner Untersuchung über die *Dimethylviolursäure* und die *Dimethyldilitursäure*[2]) fand Verfasser, dafs die *Dimethylviolursäure (der Dimethylisonitrosomalonylharnstoff)* beim Behandeln mit Aetzkali in der Wärme nach der Gleichung: $C_6H_7N_3O_4 + 3H_2O = C_3H_3N_3O_5 + CO_2 + 2CH_3NH_2$ in Isonitrosomalonsäure, Kohlensäure und Methylamin zerfällt. Kocht man aber die in siedendem Wasser gelöste Dimethylviolursäure mit einer heifsen, concentrirten Lösung des dreifachen Gewichtes von krystallisirtem Aetzbaryt, so erhält man *Dimethylisonitrosomalonamid*, $CO(NHCH_3)-C(=NOH)-CO(NHCH_3)$, in feinen, weifsen, zu lockeren Drusen zusammengelagerten, bei 228° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Wird die Dimethyldilitursäure in derselben Weise mit Aetzbaryt behandelt, so erhält man das *Dimethylnitromalonamid*, $CO(NHCH_3)-CH(NO_2)-CO(NHCH_3)$, welches einen papierähnlichen Filz von äufserst zarten Nadeln bildet, bei 156° (uncorr.) schmilzt und in Alkohol, Aether, Benzol und heifsem Wasser sehr leicht und in kaltem Wasser etwas schwerer löslich ist. Es entsteht auch bei der Einwirkung von Aetzkali auf die Dimethyldilitursäure und beim Behandeln des oben beschriebenen Dimethylisonitrosomalonamids mit starker Salpetersäure, ist eine ausgesprochen einbasische Säure, reagirt in wässeriger Lösung stark sauer, treibt Kohlensäure und salpetrige Säure aus ihren Salzen aus und bildet selbst mit den Alkalien neutral reagirende Salze. Das durch Neutralisiren des Dimethylnitromalonamids mit Baryumhydrat gewonnene *Dimethylnitromalonamidbaryum*, $(C_5H_8N_3O_4)_2Ba.H_2O$, bildet entweder ein aus mikroskopischen, etwas gestreckten, sechsseitigen Tafeln bestehendes Krystallpulver, oder dicke, flächenreiche Prismen, ist auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich und reagirt neutral. Durch Essigsäure wird es nicht, wohl aber durch Mineralsäuren zersetzt. Das durch Neutralisiren einer concentrirten, warmen Lösung von Dimethylnitromalonamid mit Kalilauge dargestellte *Dimethylnitromalonamidkalium*, $C_5H_8KN_3O_4$, erscheint als schimmernde, aus mikroskopischen, langen, schmalen, schief abgeschnittenen Nadeln bestehende Krystallmasse. Seine wässerige Lösung giebt mit Bleiacetat einen weifsen, glänzenden Niederschlag, mit Silbernitrat eine weifse, amorphe, sich sehr bald schwärzende Fällung. Das durch Fällung des Kaliumsalzes mit Kupfervitriol gewonnene

[1]) Monatsh. Chem. 16, 773—778; Wien. Akad. Ber. 104, IIb, 648—663. — [2]) Monatsh. Chem. 16, 17—33; siehe das vorangehende Referat.

Dimethylnitromalonamidkupfer, $(C_5H_8N_3O_4)_2Cu$, stellt einen licht himmelblauen, krystallinischen, in Wasser ziemlich löslichen Niederschlag dar. Einmal wurde es auch in gröfseren, anscheinend octaëdrischen Krystallen erhalten. Aus dem hier beschriebenen Dimethylamide der Nitromalonsäure diese selbst, oder durch Kohlensäureabspaltung die Nitroessigsäure zu erhalten, gelang auf keine Weise. Beim Erhitzen mit mäfsig concentrirter Salzsäure (5 ccm) im geschlossenen Rohre auf 110° spaltet sich das Dimethylnitromalonamid (2 g) nach der Gleichung: $CHNO_2(CONHCH_3)_2 + 3H_2O = CH_2O_2 + 2CO_2 + 2CH_3NH_2 + NH_3$ glatt unter Wasseraufnahme in Ameisensäure, Kohlensäure, Methylamin und Hydroxylamin. Beim Erhitzen von *Dimethylditilursäure* mit Salzsäure unter Druck scheint der Procefs ganz anders zu verlaufen. Einmal wurde dabei ein in feinen, bei 148 bis 149° schmelzenden Nadeln krystallisirender Körper erhalten, dessen Natur aber noch nicht aufgeklärt ist. Bei dem Versuche, das Dimethylnitromalonamid durch Erhitzen mit Chlorkohlenoxyd in Benzollösung in Dimethyldilitursäure zurückzuverwandeln, wurde an Stelle derselben das *Dimethylchlornitromalonamid*, $CO(NHCH_3)-CCl(NO_2)-CO(NHCH_3)$, erhalten, welches sehr leicht auch beim Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung des Dimethylnitromalonamids entsteht und lange, spiefsförmige, glasglänzende, bei 109° (uncorr.) schmelzende, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Chloroform sehr leicht lösliche Krystalle bildet. Es bildet keine Salze mehr, reagirt in Lösung neutral und wird durch Kochen mit Zinkstaub wieder in Dimethylnitromalonamid zurückverwandelt. Ganz analog der Chlorverbindung erhält man auch durch Behandeln einer warmen Lösung des Dimethylnitromalonamids mit Bromwasser das *Dimethylbromnitromalonamid*, $CO(NHCH_3)-CBr(NO_2)-CO(NHCH_3)$, welches in vierseitigen, bei 137 bis 138° (uncorr.) schmelzenden, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Tafeln krystallisirt. Seine wässerige Lösung reagirt neutral. Leitet man Chlorgas in die wässerige Lösung der Dimethyldilitursäure, so erhält man *Dimethylchlordilitursäure*, $C_6H_6ClN_3O_5$, in Gestalt eines grobkrystallinischen, aus mikroskopischen, octaëdrischen Krystallen bestehenden Pulvers. Dieselbe ist in Aether und Benzol nur in der Wärme leichter löslich, dagegen in Chloroform sehr leicht löslich, und krystallisirt daraus in feinen, caffeïnähnlichen Nadeln, aus Wasser in körnigen Krystallen. Beim längeren Erhitzen mit Wasser wird sie zersetzt. Bei 240° ist sie noch nicht geschmolzen, obwohl sie sich schon bei 150° unter sichtlicher Zersetzung gelb färbt. Sie reagirt vollkommen neutral und bildet keine Salze

mehr. Die ebenso beim Behandeln einer warmen, wässerigen Lösung von Dimethyldilitursäure mit Bromwasser entstehende *Dimethylbromdilitursäure*, $C_6H_6BrN_3O_5$, bildet kleine, weifse, bei 149° sich gelb färbende und bei etwa 152° theilweise schmelzende Krystallkörner, die der entsprechenden Chlorverbindung vollkommen ähnlich sehen und auch die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Ihre Lösungen reagiren neutral. Die Versuche ergeben, dafs die beiden methylirten Malonylharnstoffderivate bei vorsichtiger Einwirkung von Basen nicht in Dimethylharnstoff und die betreffende substituirte Malonsäure gespalten werden, sondern dafs die Carbonylgruppe des Harnstoffs unter Aufnahme von Wasser als Kohlendioxyd abgespalten und das betreffende Säureamid gebildet wird, welcher Zerfall allen Malon- und Oxalsäurederivaten der symmetrisch substituirten Harnstoffe zuzukommen scheint. *Wt.*

Emil Fischer und Lorenz Ach. Ueber einige schwefelhaltige Verbindungen der Harnsäuregruppe [1]. — Durch Erhitzen von Harnsäure mit frisch bereitetem Schwefelammonium auf 155 bis 160° findet eine Spaltung der Säure nach der Gleichung: $C_5H_4O_3N_4 + H_2S + H_2O = NH_3 + CO_2 + C_4H_5O_2N_3S$ statt. Verfasser betrachten das Reactionsproduct als ein Derivat des Uramils, nennen es *Thiouramil* und geben ihm die Formel I. Das Thiouramil löst sich in ca. 500 bis 600 Thln. siedendem Wasser und scheidet sich daraus in mikroskopischen Blättchen oder Prismen ab. Es löst sich leicht unter Salzbildung in Alkalien und in Carbonaten; diese Lösungen färben sich an der Luft durch Oxydation roth; auf Zusatz von Säuren fällt das Thiouramil wieder aus. Es giebt die Murexidprobe. Die kochende, neutrale oder mit Salzsäure angesäuerte Lösung färbt einen Fichtenspahn orange und dann orangeroth. Mit Quecksilberchloridlösung entsteht ein weifser Niederschlag, der aus Salzsäure in Nadeln krystallisirt. Das *Kaliumsalz* des Thiouramils, $C_4H_4O_2N_3SK + H_2O$, bildet gelbliche Nadeln oder Prismen; das *Natriumsalz*, $C_4H_4O_2N_3SNa + H_2O$, krystallisirt in gelblichen Nadeln und ist in Wasser etwas leichter löslich als das Kaliumsalz; das *Ammoniumsalz*, $C_4H_8O_2N_4S$, scheidet sich in glänzenden goldgelben Blättchen ab. Gegen Alkalien und Ammoniak ist das Thiouramil sehr beständig; beim Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 auf 150° wird es in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Glycocoll zerlegt. Aus Thiouramilkalium und Jodmethyl entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur das *Methylthiouramil*, $C_5H_7O_2N_3S$, welches aus

[1] Ann. Chem. 288, 157—176.

heiſsem Wasser in farblosen Nadeln oder in Prismen krystallisirt und bei 252 bis 253° unter Zersetzung schmilzt; es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heiſsem Alkohol, sehr leicht in heiſsen Mineralsäuren und in Eisessig; unter Salzbildung löst es sich leicht in Alkalien, in Carbonaten und in Ammoniak, das Natriumsalz bildet Nädelchen. Das Methylthiouramil giebt die Fichtenspahnfärbung nur bei Gegenwart von Salzsäure; beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wird es unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Methylmercaptan gespalten. — *Aethenylthiouramil*, $C_6H_5O_2N_3S$ (Formel II), entsteht nach der Gleichung: $C_4H_5O_2N_3S.NH_3 + (C_2H_3O)_2O = C_6H_5O_2N_3S + C_2H_4O_2.NH_3 + H_2O$, durch Kochen des Ammoniumsalzes des Thiouramils mit Essigsäureanhydrid, krystallisirt aus siedendem Wasser in Nadeln und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 220 bis 221°; in heiſsem Alkohol ist es sehr schwer löslich, leichter löst es sich in heiſsem Eisessig, in concentrirten Mineralsäuren, in verdünnter Sodalösung oder Natronlauge. Mit Chlorwasser oxydirt, giebt es die Murexidprobe. Das Natriumsalz bildet Nädelchen, das Silbersalz mikroskopische Prismen. — Erhitzt man Harnsäure mit einer alten Schwefelammoniumlösung, welche Polysulfide und Thiosulfat enthält, auf 160°, so entsteht kein Thiouramil, sondern ein Gemenge von anderen, meist schwefelfreien Körpern. Die Trennung derselben ist nicht gelungen, aber einer von ihnen liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure eine neue Säure, $C_4H_5O_3N_5$, welche Verfasser *Azurilsäure* nennen. Die Verbindung scheidet sich aus heiſsem Wasser in compacten Krystallen ab, zersetzt sich über 275°, löst sich ziemlich leicht in heiſsem Alkohol, sehr leicht in Alkalien, Ammoniak und Carbonaten und giebt nach der Oxydation mit Chlorwasser die Murexidprobe sehr stark.

```
      HN—C.SH               HN—C.S\               HN—C.SH
      |  ||                 |  ||   >C.CH3        |  ||
I.    CO C.NH2         II.  CO C.N//         III. CO C.NH.CO.NH2
      |  |                  |  |                  |  |
      HN—CO                 HN—CO                 HN—CO
```

β-Thiopseudoharnsäure, $C_5H_6O_3N_4S + H_2O$ (Formel III), entsteht durch Erwärmen von Thiouramil mit einer Lösung von Kaliumcyanat, krystallisirt in derben Prismen, ist leicht löslich in heiſsem Wasser, sehr leicht in Natronlauge, Sodalösung und Ammoniak und ist eine starke Säure; nach der Oxydation mit Chlorwasser giebt sie die Murexidprobe sehr stark. Durch Erhitzen von β-Thiopseudoharnsäure mit Oxalsäure entsteht das *Oxalyldithiouramil*, $C_4H_4O_2N_3S.CO.CO.C_4H_4O_2N_3S$, welches aus heiſsem

Wasser krystallisirt und durch Kochen mit Alkali theilweise in Oxalsäure und Thiouramil gespalten wird. — *β-Methylthiopseudoharnsäure*, $C_6H_8O_3N_4S$ (Formel IV), wird aus Methylthiouramil und cyansaurem Kali bei Wasserbadtemperatur erhalten, krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Nädelchen, löst sich sehr schwer in Alkohol, leicht in Alkalien, in Alkalicarbonaten und in Ammoniak, zersetzt sich bis 350° und giebt, mit Chlorwasser oxydirt, die Murexidprobe stark.

```
       HN—C.S.CH3                      CH3.N—C.SH
        |  ||                              |  ||
IV.    CO  C.NH.CO.NH2          V.        CO  C.NH2
        |  |                               |  |
       HN—CO                           CH3.N—CO
```

Thiodimethyluramil, $C_6H_9O_2N_3S$ (Formel V), bildet sich beim Erhitzen der Dimethylharnsäure, welche aus der Dimethylpseudoharnsäure durch Schmelzen mit Oxalsäure gewonnen wird, mit einer concentrirten, frisch bereiteten Schwefelammoniumlösung auf 135 bis 140°. Es krystallisirt aus heifsem Wasser in fast farblosen Nadeln, aus heifsem Alkohol in feinen, flachen Prismen oder Platten, zersetzt sich gegen 300° und löst sich leicht in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak. Es färbt den Fichtenspahn beim Kochen in neutraler oder saurer Lösung roth, giebt mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag, mit Essigsäureanhydrid ein in Nadeln krystallisirendes Product und zeigt nach der Oxydation mit Chlorwasser stark die Murexidprobe. *Min.*

Emil Fischer und Lorenz Ach. Neue Synthese der Harnsäure und ihrer Methylderivate[1]. — Die Harnsäure entsteht aus der Pseudoharnsäure, wenn man als wasserentziehendes Mittel schmelzende Oxalsäure anwendet. 300 g käufliche Oxalsäure werden im Oelbade zum Schmelzen erhitzt und 3 g Pseudoharnsäure in die Schmelze eingetragen. Man erhitzt dann möglichst rasch über freiem Feuer. Ist die Temperatur der Masse auf 185° gestiegen, so wird die Operation unterbrochen. Zur Entfernung der Oxalsäure kocht man die Masse mit Alkohol aus, filtrirt und wäscht mit Aether nach. Die so erhaltene Harnsäure ist nahezu rein und zeigt in allen Eigenschaften und Reactionen völlige Uebereinstimmung mit der natürlichen Säure. Die neue Bildung der Harnsäure ist das Endglied einer Reihe von leicht verständlichen und glatt verlaufenden Reactionen, welche didaktisch den synthetischen Aufbau dieser Verbindung in bester Weise darstellt. Harnstoff und Malonsäure geben Malonylharnstoff; dieser erzeugt

[1]) Ber. 28, 2473—2480.

mit salpetriger Säure die Isonitrosoverbindung (Violursäure), welche durch Reduction in Uramil verwandelt wird. Letzteres liefert mit Kaliumcyanat die Pseudoharnsäure, welche durch Wasserentziehung in Harnsäure übergeht. — *γ-Dimethylharnsäure*, $C_7H_8O_3N_4 + H_2O$ (Formel I), entsteht durch Erhitzen der aus Dimethyluramil nach der Angabe von Techow[1]) dargestellten Dimethylpseudoharnsäure mit Oxalsäure auf 170°. Sie krystallisirt aus Wasser in Nadeln oder Prismen, schmilzt gegen 370° unter Zersetzung, ist in heifsem Wasser, in Ammoniak und in verdünnter Natronlauge leicht löslich, schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Chloroform, unlöslich in Aether. Als Nebenproduct erhält man einen Körper $C_{12}H_{14}O_6N_4$ vom Schmelzp. 260°, welcher mit der von E. Fischer und L. Reese[2]) durch trockene Destillation der Amalinsäure dargestellten Desoxyamalinsäure identisch ist und ein in Nadeln oder Prismen krystallisirendes Natriumsalz, $C_{12}H_{12}O_6N_4Na_2$, liefert. Die γ-Dimethylharnsäure entsteht aus der Dimethylpseudoharnsäure auch durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink:

```
      CH3.N—CO                  CH3.N—CO
          |   |                     |   |
I.        CO  C.NH        II.       CO  C.NH
          |   ||   >CO              |   ||   >CO
      CH3.N———C.NH              CH3.N———C.N.CH3
```

β-Trimethylharnsäure, $C_3H_{10}O_3N_4$ (Formel II), bildet sich durch Erhitzen des Bleisalzes der γ-Dimethylharnsäure mit Jodmethyl und Aether auf 120° und krystallisirt in feinen, weifsen Nädelchen, die gegen 315 bis 320° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser und siedendem Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. In Ammoniak und in verdünnter Natronlauge ist die Säure leicht löslich. Das Natriumsalz, $C_8H_9O_3N_4Na$, krystallisirt in weifsen Nädelchen, die Krystallwasser enthalten. Die β-Trimethylharnsäure giebt mit Chlorwasser die Murexidreaction, reducirt zum Unterschied von der isomeren α-Verbindung ammoniakalische Silberlösung beim Kochen und wird durch Erhitzen mit Salzsäure (1,19) auf 150° im Rohre in CO_2, Methylamin und Glycocoll gespalten. Durch Erhitzen des Bleisalzes der β-Trimethylharnsäure mit Jodmethyl und Aether auf 100 bis 110° entsteht die schon bekannte Tetramethylharnsäure. *Min.*

---

[1]) Ber. 27, 3088; JB. f. 1894, S. 1218. — [2]) Ann. Chem. 221, 340; JB. f. 1883, S. 1336.

Fred. J. Smale. Beiträge zur Kenntnifs der Lösungsbedingungen der Harnsäure im Harn[1]). — Verfasser untersuchte die *Löslichkeit der Harnsäure* in *Wasser* und den wässerigen Lösungen von *Chlornatrium*, *Harnstoff*, *Dinatriumphosphat*, *Mononatriumphosphat* und in dem menschlichen Harn entsprechenden Gemischen dieser Lösungen bei verschiedenen Temperaturen. Er fand, dafs bei 40° sich 1 Thl. Harnsäure in 2400 Thln. *Wasser* löst; die Löslichkeit der Harnsäure in Wasser ist demnach bedeutend gröfser, als bisher gefunden ist. Bei der Bestimmung der Harnsäure in ihren wässerigen Lösungen wurden nach der Methode von Ludwig und Salkowski stets niedrigere Werthe erhalten als durch Ausfällen mit Salzsäure. In *Chlornatrium*lösungen ist die Löslichkeit der Harnsäure eine geringere. Es wurden gefunden:

Temperatur Grade	Gehalt an NaCl Procente	Harnsäure in 100 ccm von Ludwig-Salkowski Cubikcentimeter
38	0,2	0,0332
38,5	0, 5	0,0211
39	0,8	0,0207
39	1	0,0182
38,5	2	0,0161
38,5	3	0,0151

Durch Ausfällung mit Salzsäure wurden hier niedrigere Werthe erhalten. 100 ccm einer 0,8 proc. *Harnstoff*lösung lösen 0,0555 g Harnsäure bei 36° und 100 ccm einer 1 proc. *Harnstoff*lösung lösen 0,0935 g Harnsäure bei 36°. Die Fällbarkeit der Harnsäure durch Salzsäure wird durch die Gegenwart des Harnstoffs verringert; die Methode von Ludwig-Salkowski giebt hier noch niedrigere Werthe als die Fällung mit Salzsäure. In Lösungen von *Dinatriumphosphat* ergaben sich folgende Löslichkeitsverhältnisse:

Temperatur Grade	Gehalt an Na_2HPO_4 Procente	Gramm Harnsäure in 100 ccm Methode Ludwig-Salkowski	 Fällung mit Salzsäure
36	0,1	0,1219	0,1424
37,5	0,2	0,1367	0,0929
38	0,5	0,4625	0,4375

[1]) Centralbl. f. Physiol. 9, 385—390; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 833—834.

Bei einem Phosphatgehalte von 0,8 Proc. schied sich ein *Doppelsalz der Phosphorsäure und Harnsäure* in voluminösen Flocken aus, das auch in kleinen, glänzenden Tafeln krystallisirt erhalten wurde. In *Mononatriumphosphat* erwies sich die Löslichkeit der Harnsäure viel geringer, als wie in Wasser. In einer dem Harn entsprechenden Lösung von 2,2 g Harnstoff, 0,5 g Chlornatrium, 0,09 g Mononatriumphosphat und 0,12 g Dinatriumphosphat in 100 ccm Wasser löst sich nach der Methode von Ludwig-Salkowski gefunden: 0,1005 g und durch Fällung mit Salzsäure gefunden: 0,0904 g Harnsäure. Nach der Ansicht des Verfassers ist im Harn mehr Harnsäure gelöst enthalten, als selbst nach der Silbermethode gefunden wird, da ein Theil der Harnsäure durch den Harnstoff in Lösung gehalten wird. *Wt.*

M. Krüger und G. Salomon. Die Constitution des Heteroxanthins und seine physiologischen Wirkungen[1]). — Bei der Verarbeitung von 10000 Litern menschlichem Harn wurden 13 g Xanthin, 12,5 g Paraxanthin und 7,5 g *Heteroxanthin* gewonnen. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180 bis 200° zerfällt Xanthin nach der Gleichung: $C_5H_4O_2N_4 + 5H_2O = 2CO_2 + CO + 3NH_3 + NH_2.CH_2.COOH$ glatt in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ammoniak und Glycocoll. Heteroxanthin wird durch concentrirte Salzsäure oder durch verdünnte Schwefelsäure genau in derselben Weise gespalten, wie es für ein im Harnstoffkern methylirtes Xanthin verlangt wird. Es zerfällt nämlich Heteroxanthin in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ammoniak und Sarkosin nach der Gleichung: $C_6H_6O_2N_4 + 5H_2O = 2CO_2 + CO + 3NH_3 + CH_3.NH.CH_2.COOH$. Heteroxanthin wird durch Einführung zweier Methylgruppen in Caffeïn übergeführt; Theobromin konnte im Reactionsproducte nicht nachgewiesen werden. Auf Grund dieser Thatsachen schreiben Verfasser dem Heteroxanthin die Constitutionsformel:

```
     NH—CH
    /   ||
CO<     C—NCH3
    \   |      >CO
     NH—C=N—
```

zu. — Ueber die physiologischen Wirkungen des Heteroxanthins vergleiche das Original. *Min.*

St. Bodzyński und R. Gottlieb. Ueber Methylxanthin, ein Stoffwechselproduct des Theobromins und Coffeïns[2]). — Die Verfasser wiesen nach, dafs das Theobromin und ebenso das Coffeïn

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 21, 169—185. — [2]) Ber. 28, 1113—1118.

sowohl im thierischen als auch im menschlichen Organismus in *Methylxanthin*, $C_6H_6N_4O_2$, umgewandelt wird, welches durch seine Ueberführung in Coffeïn als solches mit Sicherheit erkannt wurde. Das so gewonnene Methylxanthin krystallisirt aus Wasser bald in Krusten, bald in Gestalt von mikroskopischen Säulen oder auch in halbcentimeterlangen Nadeln. Aus seiner Lösung in Alkalien wird es durch Essigsäure amorph, flockig ausgefällt; die Flocken wandeln sich aber bald in Krystalle um. Auch durch Ammoniaksalze wird das Methylxanthin aus seiner Lösung in Natronlauge wieder ausgefällt. Das Methylxanthin schmilzt unter theilweiser Sublimation und Zersetzung bei ungefähr 310° und löst sich bei 18° in 1592 Thln. Wasser, bei 100° in 109 Thln. Wasser, bei 17° in 7575 ccm absoluten Alkohols und in 2250 ccm siedenden Alkohols. In Chloroform ist es unlöslich. Es giebt die Weidel'sche Reaction in sehr intensiver Weise, aber nicht die sogenannte Xanthinprobe. In wässeriger Lösung giebt das Methylxanthin mit Kupferoxydulsalzen eine flockige Fällung, mit ammoniakalischer Silberlösung einen in Ueberschufs von Ammoniak unlöslichen, gelatinösen Niederschlag. Aus heifser Natronlauge krystallisirt das *Natriumsalz des Methylxanthins*, $C_6H_5NaN_4O_2 . 4H_2O$, in centimeterlangen Krystallen, rhombischen Tafeln und Säulen aus. Das durch Versetzen einer Lösung des Methylxanthins in Natronlauge mit Chlorbaryum gewonnene *Baryumsalz*, $(C_6H_5N_4O_2)_2Ba$, bildet zu Kugeln und Rosetten vereinigte Krystalle. Die Identität dieses Methylxanthins mit dem Heteroxanthin Salomon's[1]) konnte von den Verfassern noch nicht mit Sicherheit bewiesen werden, doch nehmen sie an, dafs auch das Heteroxanthin durch Abspaltung der Methylgruppe aus einem höher methylirten Xanthinderivat hervorgeht. Inwieweit überhaupt diese eigenthümliche Abspaltung einer an ein Stickstoff gebundenen Methylgruppe eine im Thierkörper verbreitete Erscheinung ist, mufs vorläufig auch noch dahingestellt bleiben. *Wt.*

M. Albanese. Ueber das Verhalten des Coffeïns und Theobromins im Organismus[2]). — Verfasser hat durch Versuche an Hunden nachgewiesen, dafs das Coffeïn nicht als solches im Harn abgeschieden wird, sondern dafs an seiner Stelle im Harn ein *Monomethylxanthin* auftritt, welches mit Hülfe der Drechsel-Balke'schen Kupfermethode aus demselben isolirt wurde. Dieses aus dem Coffeïn (Trimethylxanthin) entstandene Monomethyl-

---

[1]) Ber. 18, 3406; JB. f. 1885, S. 659 f. — [2]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 35, 449—466; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 234—235.

xanthin ist ein Stoffwechselzwischenproduct, denn es wurde, als es einem Hunde subcutan injicirt wurde, bis auf einen kleinen, im Harn sich ausscheidenden Rest, im Organismus weiter zersetzt. Es ist wahrscheinlich mit dem *Heteroxanthin* identisch. Auch Kaninchen und Menschen schieden nur einen kleinen Theil des injicirten Coffeïns durch den Harn wieder aus. In Bezug auf die Harnausscheidung verhält sich das Monomethylxanthin wie Coffeïn, indem es bei Kaninchen stark diuretisch wirkt, bei Hunden dagegen nicht. Auch *Theobromin* wird im Organismus des Hundes zum Theil zu Monomethylxanthin zersetzt. *Wt.*

Emil Fischer. Verwandlung des Theobromins in methylirte Harnsäuren [1]). — Nachdem die Ueberführung der γ-Dimethylharnsäure in Chlortheophyllin durch PCl_5 aufgefunden war, lag es nahe, den umgekehrten Uebergang von den Halogenxanthinen zu der Harnsäure und ihren Homologen zu suchen. Das ist dem Verfasser zunächst bei dem Bromtheobromin gelungen, welches beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge die bisher unbekannte δ-Dimethylharnsäure liefert. Chlorcaffeïn giebt bei analoger Behandlung neben leicht löslichen Producten das schon bekannte Hydroxycaffeïn. Ungleich beständiger ist das Bromxanthin; denn es wird von Kalilauge selbst bei 120° sehr langsam angegriffen und scheint dadurch nicht in Harnsäure verwandelt zu werden. Die *δ-Dimethylharnsäure*:

```
         CH3.N—CO
              |   |
I.         OC   C.N.CH3
              |   ||    >CO
           HN—C.NH,
```

zersetzt sich bei hoher Temperatur gröſstentheils unter Entwickelung von stechend riechenden Dämpfen. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich; aus heiſsem Wasser scheidet sie sich beim Erkalten in sehr kleinen, farblosen, vierseitigen Plättchen aus. Auch in heiſsem Alkohol ist sie sehr schwer löslich. Das Ammoniaksalz wird durch Kochen mit Wasser zerlegt. Das Natriumsalz (derbe Prismen) und das Kaliumsalz (Nadeln) sind auch in kaltem Wasser leicht löslich. Die Säure giebt beim Verdampfen mit Salpetersäure auf dem Wasserbade die Murexidreaction; bei weiterer Methylirung liefert sie die vom Verfasser früher [2]) beschriebene Trimethylharnsäure und schlieſslich die Tetramethylharnsäure. Die Trimethylharnsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen Nädelchen und löst sich in ca. 130 Theilen siedendem Wasser. In

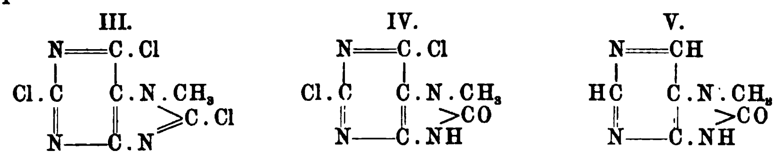
[1]) Ber. 28, 2480—2495. — [2]) Ber. 17, 1782; JB. f. 1884, S. 511 f.

Alkohol ist sie sehr schwer, in rauchender Salzsäure leicht löslich. Das Silbersalz bildet farblose Nadeln. Die Trimethylharnsäure fängt beim raschen Erhitzen gegen 350° an zu erweichen und schmilzt vollständig zwischen 370 und 380° unter Gasentwickelung. Die Identität der aus β- wie aus δ-Dimethylharnsäure entstehende Trimethylverbindung führt zu dem Schlufs, dafs letzterer die Formel:

```
          CH3.N—CO
              |   |
II.          OC   C.N.CH3
              |   ||  >CO
             HN—C.N.CH3
```

zukommt. — *Chlordioxydimethylpurin*, $C_7H_7O_2N_4Cl$, bildet sich durch Erhitzen der δ-Dimethylharnsäure mit PCl_5 und $POCl_3$ im Rohre auf 140 bis 145°, krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Nadeln und zersetzt sich beim Erhitzen gegen 280° unter Gasentwickelung. — *β-Dioxydimethylpurin*, $C_7H_8O_2N_4$, entsteht aus der obigen Chlorverbindung durch Erhitzen mit HJ-Säure vom spec. Gew. 1,96 auf dem Wasserbade unter Zusatz von Jodphosphonium. Es krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen, langen Nadeln und schmilzt beim raschen Erhitzen zwischen 360 und 370° unter totaler Zersetzung. Die Base löst sich leicht in Alkalien und in verdünnten Mineralsäuren. Das Goldsalz, $C_7H_8O_2N_4 . HAuCl_4$, krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Blättchen. Das Chloroplatinat ist ebenfalls in kaltem Wasser schwer löslich und bildet gelbe Nadeln. — *β-Trichlormethylpurin*, $C_6H_3N_4Cl_3$ (Formel III), entsteht als Endproduct durch Einwirkung von PCl_5 sowohl aus der δ-Dimethylharnsäure, wie aus dem Theobromin oder Caffeïn. Es ist in heifsem Alkohol und Benzol leicht, in heifsem Wasser sehr schwer löslich, in Aether, Aceton und warmem Chloroform ist es leicht löslich. Es krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 155 bis 157°. In Ammoniak und kalten Alkalien ist es unlöslich, von heifsen verdünnten Alkalien wird es rasch gelöst und in eine Säure verwandelt. — *β-Dichloroxymethylpurin*, $C_6H_4ON_4Cl_2$ (Formel IV), bildet sich beim Kochen des β-Trichlormethylpurins mit 20proc. Salzsäure und krystallisirt aus heifsem Alkohol in farblosen Nadeln, welche beim raschen Erhitzen gegen 268° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich leicht in heifsem Aceton, schwerer in heifsem Alkohol und Essigäther; in kalten Alkalien und Ammoniak ist es leicht löslich. Durch Methylirung entsteht das bekannte Dichloroxydimethylpurin vom Schmelzp. 183°. — *β-Oxymethylpurin*, $C_6H_6ON_4$ (Formel V), bildet sich durch Erwärmen des β-Dichloroxymethyl-

purins mit Jodwasserstoffsäure (1,96) unter Zusatz von Jodphosphonium auf dem Wasserbade.



Es bildet feine Nadeln vom Schmelzp. 258 bis 259°, ist in heißem Wasser sehr leicht löslich, in heißem Alkohol schwerer löslich als in Wasser. In Alkalien, in Ammoniak und in verdünnten Mineralsäuren ist es leicht löslich. Das Chloroplatinat bildet gelbe, rhombische Krystalle. Aus der salzsauren Lösung erhält man mit Jodkalium-Jodwismuth ein Salz, welches aus heißer verdünnnter Salzsäure in rothen Tafeln krystallisirt. Das Goldsalz, $C_6H_6ON_4 . HAuCl_4$, krystallisirt in großen gelben Blättern. — *γ-Monomethylharnsäure*, $C_6H_6O_3N_4 + H_2O$ (Formel VI), wird aus dem Trichlormethylpurin durch Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 im Rohre auf 130° erhalten und krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen, welche beim raschen Erhitzen zwischen 370 und 380° sich zersetzen, ohne zu schmelzen. Die Säure giebt die Murexidreaction; sie wird durch Chlor in Alloxan und Monomethylharnstoff, durch rauchende Salzsäure bei 170° in CO_2, NH_3 und Sarkosin gespalten. — Die Trimethylharnsäure liefert beim Erhitzen mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 145 bis 150° *Dichloroxydimethylpurin*, $C_7H_6ON_4Cl_2$ (Formel VII), welches mit der früher[1]) erhaltenen Verbindung identisch ist.

```
         HN——CO                      N══CCl
          |   |                      |   |
VI.      OC   C.N.CH3     VII.    ClC   C.N.CH3
          |   ||  >CO              ||   ||  >CO
         HN——C.NH                    N——C.NCH3
```

Bei der Reduction mit Jodwasserstoff liefert es Oxydimethylpurin, beim Erhitzen mit Salzsäure β-Dimethylharnsäure. *Min.*

G. E. Shaw. Notiz über die Theobrominperjodide[2]). — Während Joergensen anscheinend nur ein *Theobrominperjodid* von der Formel $C_7H_8N_4O_2 . HJ . J_3$ erhielt, indem er eine Lösung von salzsaurem Theobromin unter Zusatz von Jodkalium der Luft aussetzte, stellte Verfasser durch Abänderung der Mengen an Chlorwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure zwei *Verbindungen* von den Formeln $(C_7H_8N_4O_2)_2 . HJ . HCl . J_2$ und $(C_7H_8N_4O_2)_3 . HJ . (HCl)_2 . J_3$ dar und erhielt durch Umkrystallisiren eines Gemisches der drei

[1]) Ber. 17, 333; JB. f. 1884, S. 510. — [2]) Chem. News 72, 278.

Verbindungen aus verdünntem, Jodwasserstoffsäure und Jod enthaltendem Alkohol eine *Verbindung* von der Formel $(C_7H_8N_4O_2 . HJ)_2 . H_2O$. Aus einer Lösung von Theobromin in gesättigter Jodwasserstoffsäure krystallisirte endlich die *Verbindung* $(C_7H_8N_4O_2 . HJ)_2 . J_3$ aus. *Wt.*

Emil Fischer und Lorenz Ach. Synthese des Caffeïns[1]. — Alle Versuche, die Harnsäure in Xanthin zu verwandeln, sind bisher erfolglos geblieben; diese Mifserfolge sind hauptsächlich durch die Structurverschiedenheit der Harnsäure und des Xanthins bedingt. Nach den Beobachtungen der Verfasser verwandelt sich die *γ-Dimethylharnsäure* beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf 140 bis 150° nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3N\text{——}CO \\ \quad | \qquad\; | \\ \;OC \quad C\text{—}NH \\ \quad | \qquad\; \| \qquad >CO \\ CH_3N\text{——}C\text{—}NH \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} CH_3N\text{——}CCl \\ \quad | \qquad\; \| \\ \;OC \quad C\text{—}NH \\ \quad | \qquad\; | \qquad >CO \\ CH_3N\text{——}C{=}N \end{array} + POCl_3 + HCl$$

in das Chlorderivat des Theophyllins, welches durch Reduction mit Jodwasserstoff sehr leicht in Theophyllin sich überführen läfst. Durch weitere Methylirung des letzteren entsteht nach Kossel[2] Caffeïn. Ebenso leicht kann nach der Erfahrung der Verfasser das Chlortheophyllin in Chlorcaffeïn übergeführt werden, dessen Reduction zum Caffeïn gleichfalls schon bekannt ist. Durch diese Beobachtungen ist die totale Synthese des Theophyllins und Caffeïns möglich geworden. Das aus der γ-Dimethylharnsäure erhaltene *Chlortheophyllin*, $C_7H_7O_2N_4Cl$, krystallisirt aus heifsem Aceton in feinen, schwach gelblichen Nadeln, schmilzt nicht ganz scharf gegen 300° unter Zersetzung, ist in heifsem Alkohol leicht, in Aceton etwas schwerer, in Chloroform und in Wasser sehr schwer löslich; in verdünnten Alkalien und in Ammoniak ist es leicht löslich und wird durch Erhitzen mit Alkalien oder mit starker Salpetersäure völlig zerstört. Die Alkalisalze und das Silbersalz krystallisiren in weifsen Nadeln. Die Verwandlung des Chlortheophyllins in *Theophyllin* gelingt leicht durch Erwärmung mit starker Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade unter Zusatz von Jodphosphonium. Da der Thee nur sehr geringe Mengen von Theophyllin enthält, so ist die synthetische Gewinnung der Base vorzuziehen. Man geht dabei am besten von dem Caffeïn aus und verwandelt dasselbe in Dimethyluramil, welches mit Kaliumcyanat quantitativ in Dimethylpseudoharnsäure übergeht; diese liefert

---

[1]) Ber. 28, 3135—3143; Berl. Akad. Ber. 1895, S. 261—263. — [2]) JB. f. 1888, S. 787 ff.

beim Schmelzen mit Oxalsäure γ-Dimethylharnsäure, aus welcher man reines Theophyllin gewinnt. Die Ausbeute an letzterem beträgt etwa 10 Proc. des angewandten Caffeïns. Aus dem in farblosen Nadeln krystallisirenden Silbersalz des Chlortheophyllins erhält man durch Erhitzen mit Jodmethyl im Rohre auf 100° das Chlorcaffeïn vom Schmelzp. 187 bis 188°. — Bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid und Phosphoroxychlorid auf die γ-Dimethylharnsäure entsteht ein Gemisch von Bromtheophyllin und Chlortheophyllin. Das reine *Bromtheophyllin*, $C_7H_7O_2N_4Br$, wird durch Erhitzen des Theophyllins mit Brom im Rohre erhalten; es krystallisirt aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, in kleinen, farblosen Spiefsen, welche nicht ganz constant zwischen 315 und 320° unter Zersetzung schmelzen. In heifsem Wasser ist das Bromtheophyllin sehr schwer löslich, von starken Säuren wird es leichter aufgenommen; in Ammoniak und in verdünnten Alkalien ist es leicht löslich, concentrirte Laugen fällen die krystallinischen Alkalisalze. — Durch Versetzen der wässerigen Lösung der Dimethylbarbitursäure [1]) mit Natriumnitrit bei 60° erhält man das *Natriumsalz der Dimethylviolursäure*, $C_6H_6O_4N_3Na + 3H_2O$, welches aus warmem Wasser in kleinen Nadeln von pfirsichblutrother Farbe krystallisirt. Die freie Dimethylviolursäure schmilzt im wasserhaltigen Zustande bei 124° und trocken bei 141°. *Min.*

M. Gomberg. Ueber die Einwirkung einiger anorganischer Cyanide auf Chlorcaffeïn [2]). — Erhitzt man Chlor- bezw. Bromcaffeïn mit Cyankalium in Alkohol (80 Proc.), so erhält man *Caffeïncarboxylamid*, $C_9H_{11}N_5O_3 = C_8H_9(CONH_2)N_4O_2$. Dasselbe bildet ein amorphes, gelbliches Pulver, das bei 360° noch nicht geschmolzen ist. Cyancaffeïn scheint intermediär gebildet zu werden, wird aber dann zu obigem Amid verseift. Erhitzt man das Amid mit Phosphorpentoxyd im Oelbade auf 180 bis 200°, so entsteht Cyancaffeïn als untere Schicht, während die obere Schicht aus Phosphorsäure besteht. Nachdem man die beiden Körper mechanisch getrennt hat, reinigt man das Cyancaffeïn durch wiederholtes Lösen in Chloroform und darauf folgendes Ausfällen mittelst Aether. Das *Cyancaffeïn*, $C_9H_9N_5O_2 = C_8H_9(CN)N_4O_2$, bildet kleine prismatische Krystalle vom Schmelzp. 151°, es sublimirt ohne Zersetzung bei 160°, ist löslich in heifsem Wasser und Alkohol, leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung der Cyanverbindung wird selbst beim langen Kochen so gut wie nicht verseift, während nach Zu-

[1]) Vgl. Techow, JB. f. 1894, S. 1218. — [2]) Amer. Chem. J. 17, 403—420.

satz von etwas Cyankalium die Bildung des obigen Amides sehr rasch eintritt. Verfasser hat nun das Verhalten von Chlorcaffeïn gegen Cyankalium in absolutem Alkohol, in Wasser und Methylalkohol, sowie die Einwirkung von Quecksilbercyanid und Kaliumquecksilbercyanid geprüft, um eventuell direct zu Cyancaffeïn zu gelangen. Dasselbe entstand in geringer Menge, als Methylalkohol als Lösungsmittel angewandt wurde, sowie beim Zusammenschmelzen von Chlorcaffeïn mit Cyankalium, doch ist die Bereitungsweise aus dem Amid vortheilhafter. Als Cyancaffeïn in amylalkoholischer Lösung mit metallischem Natrium behandelt wurde, schien *Caffeylmethylamin*, $C_8H_9N_4O_2(CH_2NH_2)$(?), zu entstehen. *Hydroxycaffeïn*, $C_8H_{10}N_4O_3 = C_8H_9(OH)N_4O_2$, entsteht als Nebenproduct von Caffeïncarboxylamid und verbleibt in der alkoholischen Lösung, wenn man Chlorcaffeïn in alkoholischer Lösung mit Cyankalium erhitzt. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt das Caffeïncarboxylamid in Ammoniak, Kohlensäure und Caffeïn. Die freie Caffeïncarbonsäure entsteht neben Caffeïn, wenn man das Amid mit Schwefelsäure (1:1) bei 75 bis 80° erwärmt und dann rasch Wasser zugiebt. Als beste Methode empfiehlt Verfasser, das Amid in Schwefelsäure (1:1) zu lösen und N_2O_3 in die Lösung einzuleiten, bis letztere mit Wasser keinen amorphen Niederschlag mehr giebt, sondern erst nach einer oder zwei Minuten eine krystallinische Abscheidung. Die *Caffeïncarbonsäure*, $C_9H_{10}N_4O_4 = C_8H_9.N_4O_2.COOH$, bildet weifse, seidenglänzende Krystalle. Schmelzp. 225 bis 226°. Dieselbe ist unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform. Obgleich die Säure selbst wenig beständig ist, so bildet sie gut krystallisirende, beständige Salze. *Natriumsalz*, $C_9H_9N_4O_4Na + 2H_2O$, feine weifse Krystalle; *Kaliumsalz*, $C_9H_9N_4O_4K + 2H_2O$; *Calciumsalz*, $(C_9H_9N_4O_4)_2Ca + 5H_2O$, lange, feine, haarähnliche Krystalle; *Baryumsalz*, $(C_9H_9N_4O_4)_2Ba + 5H_2O$, kurze, dicke Krystalle; *Kupfersalz*, $(C_9H_9N_4O_4)_2Cu + 4H_2O$, blafsgrüne Krystalle; *Silbersalz*, $C_9H_9N_4O_4Ag$; *Methylester*, $C_{10}H_{12}N_4O_4 = C_8H_9N_4O_2.COOCH_3$. Wird aus dem Silbersalz und Methyljodid erhalten. Krystalle, die schon bei 160° sublimiren, aber erst bei 201,5° schmelzen. *Aethylester*, $C_{11}H_{14}N_4O_4$. Sublimirt bei 160°, schmilzt bei 207 bis 208°:

```
CH3.N——C=N
 ·    ·     \CO
CO    C.N  /
 ·    ||    \CH3
CH3.N——C.COOH
```

Caffeïncarbonsäure.

Die geringe Beständigkeit der Säure (vergl. vorstehende Formel) bringt Verfasser in Zusammenhang mit dem ungesättigten C-Atom, an das die Carboxylgruppe gebunden ist. *Tr.*

Pietro Paladino. Ueber ein neues, im Kaffee enthaltenes Alkaloid [1]). — Wenn man den rohen zersplitterten Kaffee mit durch Kalk alkalisch gemachtem Wasser bei Siedetemperatur auszieht und die wässerige Lösung, nach Fällung mit basischem Bleiacetat und Entfernung des Bleies durch Schwefelsäure, concentrirt und wiederholt mit Chloroform extrahirt, um das Caffeïn zu entfernen, so enthält die so vom Caffeïn befreite Lösung ein anderes Alkaloid. Man kann es isoliren, indem man bis zur Syrupconsistenz abdampft, um die Essigsäure auszutreiben, mit Wasser zurücknimmt, mit Thierkohle entfärbt und filtrirt, worauf man mit dem Reactiv von Dragendorff das neue, vom Verfasser *Coffearin* genannte Alkaloid als Jodowismuthat fällt. Dieses wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die entstandene freie Jodwasserstoffsäure wird durch Bleicarbonat und die gebundene mit Silberoxyd entfernt. Die filtrirte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung läfst nach Concentration das Chlorhydrat der neuen Base abscheiden, welches, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, 1 Mol. Wasser behält, das es bei 110° verliert. Es schmilzt bei 180° unter Zersetzung, giebt ein in Wasser lösliches Chloroplatinat und mit Silberoxyd das freie Alkaloid $C_{14}H_{16}O_4N_2$. Dieses ist in Wasser sehr leicht löslich und zerfliefslich; am Licht und an der Luft färbt es sich zuerst rosenroth, dann braun und schmilzt bei 140° unter Zersetzung. Seine Lösung hat schwach alkalische Reaction und besitzt kein Drehungsvermögen. Es giebt alle allgemeinen Reactionen der Alkaloide, aber nicht die des Caffeïns und des Theobromins. Nach einigen ersten physiologischen Versuchen scheint es eine narkotische Wirkung auf Frösche zu haben. *Mio.*

A. Bethe. Ueber die Silbersubstanz in der Haut von Alburnus lucidus [2]). — Verfasser fand, dafs die in den Schuppentaschen von Alburnus lucidus sich findenden kleinen, irisirenden Krystallplättchen, welche durch Interferenzerscheinungen diesen Thieren ihr silberglänzendes Aussehen verleihen, als Base *Guanin* enthalten. Die in der Asche dieser Silbersubstanz vorkommenden Calciummengen rühren nicht von Guaninkalk, $(C_5H_4N_5O)_2Ca$, her, sondern stammen sehr wahrscheinlich von den Schuppen her, von

---

[1]) Gazz. chim. ital. 25, I, 104—110. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 472—477.

denen sich immer Theile lösen, welche die Krystallplättchen verunreinigen. *Wt.*

Martin Krüger. Die Gewinnung des Adenins aus Theeextract[1]). — Die Untersuchung über die Gewinnung des Adenins aus Theelauge hat ergeben, dafs mit dem Kupferreagens bessere Resultate erhalten werden als mit ammoniakalischer Silberlösung. Aus 1 Liter Theelauge wurden nach dem Silberverfahren 5,98 g, nach dem Kupferverfahren 6,27 g Adenin erhalten. Aus der Mutterlauge der aus der Silberfällung erhaltenen Rohbase wurde eine in langen, feinen Prismen krystallisirende Substanz erhalten, welche sich als eine Verbindung gleicher Moleküle Theobromin und Adenin, $C_5H_5N_5 . C_7H_8O_2N_4$, erwies. Sie entsteht auch beim Krystallisiren von Adenin und Theobromin aus Wasser. Die Verbindungsfähigkeit der Alloxurbasen, welche Bruhns schon früher beim Adeninhypoxanthin constatirt hat, scheint demnach eine allgemeine zu sein. — Aus dem Theeextract wurde eine neue Base isolirt, welche in langen, feinen Nadeln krystallisirt, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich ist. Beim Behandeln der Substanz mit concentrirter Salpetersäure hinterbleibt ein intensiv gelber Fleck, der durch Ammoniak in der Kälte roth gefärbt, beim Erwärmen wieder gelb wird. Setzt man nach der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali den Rückstand Ammoniakdämpfen aus, so färben sich die Ränder violettroth. Die wässerige Lösung der Base wird gefällt durch ammoniakalische Silberlösung, ferner durch Kupfersulfat und Natriumbisulfit, durch Kupfersulfat und Natriumthiosulfat aber nur in der Wärme, wie Hypoxanthin. Die Base löst sich in 33 proc. Natronlauge sehr leicht auf. Das Chlorhydrat bildet farblose Nadeln, das Nitrat glasglänzende Krystalle, das Platindoppelsalz vierseitige, orangerothe Prismen; das Golddoppelsalz wird in skelettförmigen, farrenblätterähnlichen Gebilden erhalten. Die Menge der Base war zu gering, um eine Analyse ausführen zu können. — Hypoxanthin konnte unter den Basen des Theeextractes nicht nachgewiesen werden; es entsteht jedoch bei Darstellung des Adenins nach der Silbermethode durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Adenin. *Min.*

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 21, 274—284.

Säurenitrile.

J. U. Nef. Die Chemie des Cyans und Isocyans [1]). — In der ausführlichen, 100 Seiten umfassenden Abhandlung versucht Verfasser seine Ansichten über das zweiwerthige Kohlenstoffatom und die damit zusammenhängenden Anschauungen weiter zu begründen [2]). Die neuen, chemischen Thatsachen, die er anführt, beziehen sich auf das Verhalten der Blausäure und deren Salze. I. *Die Chemie des Isocyans.* Abweichend von der herrschenden Meinung spricht Verfasser die blausauren Salze als Derivate des Isocyans, M.N:C, an. Mit den meisten Reagentien reagirt das Cyankalium unter Anlagerung nach der Gleichung:

$$KN:C + XY = KN:C<^{X}_{Y} = N:CY + KX.$$

Als Stütze für diese Auffassung führt Verfasser die Bildung von *Cyanimidokohlensäureäther*, $HN:C(CN).OC_2H_5$, bei Einwirkung von Aethylhypochlorit auf Kaliumcyanid an:

$$C_2H_5.OCl + KN:C = KN:C(Cl).OC_2H_5,$$

$$KN:C(Cl).OC_2H_5 + KN:C = KN:C<^{OC_2H_5}_{C(Cl):NK} + H_2O$$

$$= HN:C<^{OC_2H_5}_{C:N} + KOH + KCl.$$

In ähnlicher Weise entsteht dieser Aether aus Cyankalium, Wasser, Alkohol und Chlor- resp. Bromcyan. Derselbe siedet unter 30 mm Druck bei 50 bis 51°, und ist ein süfs und zugleich stechend riechendes Oel. Beim Digeriren mit Kaliumhydrat wird der Aether in Alkohol, Cyankalium und Kaliumcyanat gespalten. Verdünnte Salzsäure führt ihn in *Cyankohlensäureäther* und Anilin in den von Hofmann entdeckten, bei 214° schmelzenden *Cyananilin*,

$$\begin{array}{l} HN:C.NH.C_6H_5 \\ \quad\;\;| \\ HN:C.NH.C_6H_5, \end{array}$$

über. Bei Behandlung des Cyanimidokohlensäureäthers mit Aetznatron entsteht *Diimidooxaläther*,

$$\begin{array}{l} HN:C.OC_2H_5 \\ \quad\;\;| \\ HN:C.OC_2H_5, \end{array}$$

eine Reaction, die Verfasser ausführlich interpretirt. Der reine Diimidooxaläther schmilzt bei 38°, siedet unter 18 mm Druck bei

[1]) Ann. Chem. 287, 265—359. — [2]) Vgl. JB. f. 1892, S. 901; f. 1894, S. 733 ff.

69° und riecht süfslich. Er bildet ein wasserreiches, unter 12° schwer lösliches Hydrat, worauf ein eigenthümlicher Erstarrungsvorgang beim Abkühlen seiner Lösung beruht. Von verdünnter Salzsäure wird der Aether momentan in Oxaläther und Ammoniak gespalten, während Anilin denselben in Cyananilin überführt. Mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung setzt sich Diimidooxaläther zu Imidokohlensäureäther, $HN:C(OC_2H_5)_2$, und Kaliumcyanid um:

$$\begin{array}{l} C_2H_5O.C:NH \\ \quad\quad\;\; | \\ C_2H_5O.C:NH \end{array} + NaOC_2H_5 = \begin{array}{l} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{array}\!\!>C:NH + C:NNa + C_2H_5OH.$$

Derselbe ist ein basisch riechendes, bei 138 bis 140° siedendes Oel. Er läfst sich noch auf verschiedene andere Wege darstellen. Wird der Diimidooxaläther mit ganz verdünnter Salzsäure rasch umgeschüttelt, so zieht Aether aus der Lösung *Monimidooxaläther*,

$$\begin{array}{l} C_2H_5O.C:NH \\ \quad\quad\;\; | \\ C_2H_5O.CO, \end{array}$$

aus. Derselbe wird von Wasser leicht in Oxaläther verwandelt, während durch Natriumäthylat eine Spaltung in Aethylcarbonat und Cyannatrium erfolgt. Diese Reaction, sowie auch die Beobachtung, dafs die Cyangruppe bei Gegenwart von Alkali Alkohol addirt, sind nach Verfasser von fundamentaler Bedeutung für die Chemie des Cyans. Sie erklären alle Vorgänge, die bei der Ueberführung von Cyanderivaten in diejenigen des Isocyans und umgekehrt stattfinden. — Aehnlich wie mit Cyankalium verbindet sich Aethylhypochlorit direct mit Aethylisocyanid zu *Aethylimidochlorkohlensäureäther*, $C_2H_5.N:C(Cl).OC_2H_5$, ein stechend riechendes Oel, welches von Wasser oder verdünnter Salzsäure in Kohlensäure, Chloräthyl, Aethylurethan (Hauptproduct) und Diäthylharnstoff zersetzt wird. Mit Chlorcyan verbindet sich Aethylisocyanid zu *Chloräthylimidoformylcyanid*, $C_2H_5.N:C(Cl).C:N$, ein Oel vom Siedep. 126°. II. *Verhalten von Säurehaloiden und von Säureanhydriden gegenüber blausauren Salzen.* Während Silbercyanid und Benzoylchlorid das gewöhnliche Benzoylcyanid liefern, setzt sich dieses Salz mit Benzoylbromid in Aetherlösung zu *trimolekulares Benzoylcyanid*, $(C_7H_5O.CN)_3$, um. Aus dem zunächst entstehenden Zwischenproduct, $AgN:C(Br).CO.C_6H_5$, bildet sich unter Abspaltung von Bromsilber Benzoylcyanid, welches sich in nascentem Zustande polymerisirt. Es krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 195°. Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von Cyankalium mit Benzoylchlorid bildet sich das früher bekannte

dimolekulare Benzoylcyanid, $(C_6H_5.CO.CN)_2$, vom Schmelzp. 99 bis 100°. Mit Cyansilber reagirt Chlorkohlensäureester unter Bildung von Cyankohlensäureester neben geringeren Mengen Isocyankohlensäureester. Bei Anwendung von Cyankalium entsteht in stark abgekühlter Lösung hauptsächlich Cyankohlensäureester. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich nur wenig der letzteren, indem das zunächst entstehende Zwischenproduct sich in Blausäure, Kohlensäure, Alkohol und Chlorkalium spaltet. Auch mit Phosgen reagirt Kaliumcyanid heftig, das zunächst gebildete Additionsproduct zerfällt aber spontan in Blausäure, Kaliumchlorid und Kaliumcarbonat. III. *Die Chemie des Cyans.* Verfasser ist zu dem wichtigen Ergebnifs gekommen, dafs die Cyanätholine von Cloëz, d. h. die normalen Cyansäureäther, gar nicht existiren. Die Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumalkylate führt zur Bildung von *Imidokohlensäureäther* neben Alkylcyanurat. Alkohol reagirt bei Zusatz von Natronlauge in der nämlichen Weise, wobei als Nebenproduct Urethan entsteht. Verfasser nimmt auch hierbei die intermediäre Addition von Alkohol an. Das bei Anwendung von Natriumphenolat erhaltene *Imidophenylcarbonat*, $HN:C(OC_6H_5)_2$, schmilzt bei 54°. Auch andere Versuche, zu den normalen Cyansäureäthern zu gelangen, führten zu keinem positiven Resultat. Das freie Cyan vereinigt sich mit einem und zwei Molekülen Alkohol in Gegenwart von Alkalien zu *Cyanimidokohlensäureäther*,

$$\begin{array}{l} C_2H_5O\,.\,C:NH \\ \qquad\quad\;\, | \\ \qquad\quad\;\, C\,\vdots\,N, \end{array}$$

und Diimidooxaläther,

$$\begin{array}{l} C_2H_5O\,.\,C:NH \\ \qquad\quad\;\, | \\ C_2H_5O\,.\,C:NH. \end{array}$$

Auch der Reactionsverlauf bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Cyan und dessen Derivate läfst sich durch eine intermediäre Anlagerung des Zinkäthyls erklären. IV. *Die Blausäure ist identisch mit Isocyanwasserstoff.* Verfasser bespricht zunächst die Methoden zur Darstellung absolut reiner Blausäure. Dann wird behauptet, dafs das von Pinner[1]) durch Einleiten von Salzsäure in eine ätherische Lösung von Cyanwasserstoff gewonnene salzsaure Formimidoäthyl nicht existirt, sondern ein Gemisch mehrerer Körper ist, und dafs die sogenannten Salze der Blausäure mit Halogenwasserstoff Derivate des Imidoformylcyanids sind. Wirkt

[1]) Ber. 16, 354, 1643; JB. f. 1883, S. 478 ff.

Salzsäure auf Blausäure und Alkohol in ätherischer Lösung ein, so bildet sich ein krystallinisches Salz, welches durch in Aether suspendirtes Natriumhydrat in ein Gemisch verschiedener Körper verwandelt wird. Durch Destillation der höher siedenden, in der Kälte erstarrenden Antheile unter gewöhnlichem Druck findet Zerfall statt und unter den Producten befindet sich *Imidoformylcyanid*, HN : CH . C ⋮ N, welches bei 87° schmilzt und unzersetzt bei 120 bis 125° siedet. Das Verhalten dieser Verbindung wird eingehend beschrieben. Am interessantesten ist, dafs sie sich in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff zu einem Salze vereinigt, welches mit dem aus Blausäure und Salzsäure erhaltenen Salze genau übereinstimmt. Dieses läfst sich andererseits durch Abspaltung von Salzsäure (mit Chinolin) in Imidoformylcyanid überführen. Es müssen also die Salze der Blausäure als Derivate des Imidoformylcyanids angesehen werden. Mit Acetanhydrid verbindet sich Blausäure zu *Diacetylcyanid*, $C_6H_6N_2O_2$, vom Schmelzp. 70°. Auch mit Bromacetyl verbindet sich die Blausäure zu einem festen Körper, wahrscheinlich Brenztraubensäureimidbromid, HN : C(Br) . CO . CH_3. — Der Abhandlung schliefst Verfasser allgemeine Betrachtungen über die Hypothese der Tautomerie und über die Polymerisation von ungesättigten Körpern an. Die Annahme einer Tautomerie bei der Blausäure wäre auf Grund der mitgetheilten Thatsachen absolut ausgeschlossen. Um das Verhalten einer organischen Verbindung zu erklären, genügt, nach Verfassers Ansicht, *eine* Formel vollständig, und es gäbe keine einzige Thatsache, welche beweist, dafs eine Substanz nicht eine ganz bestimmte Constitution besitzt. *Ht.*

E. v. Meyer. Ueber dimolekulare Nitrile und ihre Abkömmlinge [1]). — Die Darstellung der Dinitrile geschah durch Einwirkung von Natrium auf die in Aether oder Benzol gelösten Nitrile. Bei der Darstellung des schon von R. Holtzwart [2]) und P. S. Burns [3]) beschriebenen *Diacetonitrils*, $CH_3C{\equiv}(-CH_2CN, =NH)$, wurde an Stelle des Aethers trockenes Benzol als Lösungsmittel verwendet. Es ergab sich, dafs dasselbe in zwei Formen vorkommt. Das schon bekannte *stabile* (β)-*Diacetonitril* schmilzt bei 52°, während das daneben vorkommende *labile* (α)-*Diacetonitril* bei 79 bis 84° schmilzt und in Benzol etwa siebenmal schwerer löslich ist als das erstere, wodurch sich auch beide Verbindungen trennen lassen. Bei den im Folgenden beschriebenen Abkömm-

[1]) J. pr. Chem. [2] 52, 81—117. — [2]) Daselbst [2] 39, 230; JB. f. 1889, S. 643 f. — [3]) J. pr. Chem. [2] 47, 112, 120, 131; JB. f. 1893, S. 1008 ff.

lingen des Diacetonitrils hat, wenn nichts erwähnt wird, das stabile (β)-Diacetonitril als Ausgangsmaterial gedient. Das durch Behandeln von wässerigem Diacetonitril mit Chlorkalklösung gewonnene *Chlordiacetonitril*, $C_4H_5ClN_2 = CH_3C{\equiv}(-CH_2CN, =NCl)$(?), krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, weifsen, bei 120° schmelzenden Nadeln. Das durch Schütteln von Diacetonitril mit Bromkalilauge im Ueberschufs erhaltene *Bromdiacetonitril*, $C_4H_5BrN_2$, stellt, aus Benzol krystallisirt, farblose, bei 123° schmelzende Nadeln dar. Beim mehrstündigen Erhitzen von Diacetonitril (3 Thln.) mit Chlorkohlensäure (7 Thln.) im geschlossenen Rohre auf 100° entsteht eine aus Ligroin in weifsen, bei 84° schmelzenden Blättchen krystallisirende *Verbindung* von der Formel $C_{10}H_9N_3O_3$, welche beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge in die schon von Holtzwart (l. c.) beschriebene *Base*, $C_8H_9N_3$, übergeht. Dieselbe bildet sich durch Austritt von 1 Mol. Ammoniak aus 2 Mol. Diacetonitril: $2\,C_4H_6N_2-NH_3=C_8H_9N_3$, und ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter, in Aether und Benzol sehr wenig löslich. Sie erscheint in schönen, bei 221 bis 222° schmelzenden Nadeln und giebt mit Platinchlorid in salzsaurer Lösung ein in hellgelben, dünnen Prismen krystallisirendes *Platindoppelsalz*, $(C_8H_9N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$. Sie ist demnach eine einsäurige Base und liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine in Alkohol schwer lösliche, bei 250° schmelzende *Monoacetylverbindung*, $C_8H_8N_3(COCH_3)$. Diese Base, $C_8H_9N_3$, bildet sich überhaupt leicht aus Diacetonitril, sobald die Bedingung zum Austritt von Ammoniak gegeben ist, ohne dafs Wasser zugegen ist, so z. B. beim Erhitzen von Diacetonitril mit Aethylenbromid, Benzylcyanid, Anthranilsäure, beim Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung von Diacetonitril und bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf in Benzol gelöstes Diacetonitril. Im letzteren Falle erhält man zuerst ein salzartiges Zwischenproduct, welches beim Behandeln mit Kalilauge die Base $C_8H_9N_3$, beim Versetzen aber in wässeriger Suspension mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction eine bei 157° schmelzende, Nadeln darstellende, isomere Base $C_8H_9N_3$ giebt, die beim Erhitzen mit Kalilauge in die bei 222° schmelzende Base $C_8H_9N_3$ übergeht. Wird die Base $C_8H_9N_3$ in einer Lösung von verdünnter Schwefelsäure mit einer wässerigen Natriumnitritlösung behandelt, so entsteht eine aus Alkohol in Nadelaggregaten krystallisirende *Verbindung* $C_8H_8N_2O$, welche mit der von Holtzwart (l. c.) durch Zersetzung von Diacetonitril mit Wasser gewonnenen Verbindung gleiche Zusammensetzung hat. Doch zeigen beide Körper bestimmte Verschieden-

heiten. Sie besitzen beide weder einen bestimmten Schmelz- noch Zersetzungspunkt, der bei dem ersteren aber höher liegt als bei dem letzteren, sind in Wasser nahezu gleich, in Alkohol aber sehr verschieden löslich und werden durch Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat resp. Phenylhydrazin nicht verändert. Das beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Benzollösung des Diacetonitrils entstehende *salzsaure Salz*, $C_4H_6N_2 . HCl$, ist amorph. Mit Carbanil, $C_6H_5N{=}CO$, bildet Diacetonitril verschiedene isomere Additionsproducte von der Formel $C_{11}H_{11}N_3O$, nämlich bei 121 bis 122° schmelzende Nadeln, bei etwa 150° schmelzende Blättchen und bei 229° schmelzende Krystalle. Cyanamid vereinigt sich mit Diacetonitril unter Austritt von Ammoniak und Aufnahme von Wasser nach der Gleichung: $2 C_4H_6N_2 + CN{-}NH_2 + H_2O = 2 NH_3 + C_9H_{10}N_4O$, zu dem feine, gegen 145° schmelzende Nadeln darstellenden *Condensationsproducte* $C_9H_{10}N_4O$, welches beim Kochen mit Wasser unter Entweichen von Ammoniak und Kohlensäure in die oben beschriebene Verbindung $C_8H_8N_2O$ übergeht. Beim Behandeln einer mit Natriumacetat im Ueberschufs versetzten alkoholischen Lösung von Diacetonitril (1 Mol.) mit einer kalten, frisch bereiteten Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Diazobenzolchlorid erhält man unter besonderen Bedingungen als erstes Product *Phenylhydrazondiacetonitril*, $CH_3C{\equiv}[-C(N_2HC_6H_5)CN, {=}NH]$, welches aber sehr leicht unter Austausch des Imids gegen Sauerstoff in das gelbe, seideglänzende, bei 166 bis 167° schmelzende Nadeln bildende *Phenylhydrazoncyanaceton*, $CH_3C{\equiv}[-C(N_2HC_6H_5)CN, {=}O]$, übergeht. Bei einem Versuche wurde eine aus gleichen Molekülen dieser beiden Hydrazone zusammengesetzte *Verbindung*, $C_{20}H_{19}N_7O = C_{10}H_{10}N_4 + C_{10}H_9N_3O$, gewonnen, welche aus Ligroin in gelben, seideglänzenden, bei 165° schmelzenden Nadeln krystallisirt und sehr leicht, zumal beim Digeriren, mit Salzsäure in das Phenylhydrazoncyanaceton übergeht. Das Phenylhydrazoncyanaceton entsteht direct bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Diacetonitril ohne Zusatz von Natriumacetat in Folge der Gegenwart freier Salzsäure und wird auch beim Behandeln von Cyanacetoxim mit Diazobenzolchlorid in schwach salzsaurer Lösung gewonnen. Beim Erhitzen mit alkoholischer Phenylhydrazinlösung verwandelt es sich in das *Osazon*, $CH_3C{\equiv}[C(N_2HC_6H_5)CN, {=}N_2HC_6H_5]$, welches unscharf bei 162 bis 170° schmelzende Nadeln bildet. Das aus dem Cyanacetoxim entstehende isomere *Methylisoxazolonimid* giebt beim Behandeln mit Diazobenzolchlorid einen unter geringer Zersetzung gegen 119° schmelzenden, in gelben Blättchen krystallisirenden *Körper*

$C_{10}H_{10}N_4O$, welcher beim Erwärmen mit Salzsäure in eine gelbe, bei 188 bis 189° schmelzende Blättchen darstellende Verbindung $C_{10}H_9N_3O$ übergeht, die mit der von Knorr[1]) aus Ketomethylisoxazolon und Diazobenzolchlorid dargestellten Verbindung identisch ist. Bei der Einwirkung von Hydrazin auf Diacetonitril wurden drei isomere *Verbindungen* von der Formel $C_8H_{10}N_4$ erhalten. Versetzt man eine filtrirte Lösung von Diacetonitril (1 Mol.) in möglichst wenig lauwarmem Wasser mit einer klaren Lösung von Hydrazinsulfat (1½ Mol.) in verdünntem Ammoniak und läſst das Gemisch 12 Stunden stehen, so scheiden sich weiſse Nadeln des *Körpers A* ($C_8H_{10}N_4$) ab. Wird die Mutterlauge derselben mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, so erhält man eine weitere Fällung von weiſsen Nadeln des *Körpers B* ($C_8H_{10}N_4$). Beide Körper geben beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure den *Körper C* ($C_8H_{10}N_4$). Der *Körper A* ($C_8H_{10}N_4$) krystallisirt aus Benzol in weiſsen, bei 85,5° schmelzenden, in Wasser ziemlich schwer, in Benzol, Alkohol und kalter, verdünnter Salzsäure leicht löslichen Nadeln und giebt mit Platinchlorid kein schwer lösliches Doppelsalz. Der *Körper B* ($C_8H_{10}N_4$) schmilzt, aus Benzol umkrystallisirt, bei 107° und ist in Wasser ziemlich leicht, in Benzol schwerer löslich als der Körper *A*. Der *Körper C* ($C_8H_{10}N_4$) endlich bildet, aus Benzol krystallisirt, bei 200 bis 201° schmelzende, in heiſsem Wasser leicht, in kaltem Wasser und Benzol schwer lösliche Nadeln und giebt in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein schwer lösliches, gelbe, rhombische Krystalle darstellendes *Platindoppelsalz*, $(C_8H_{10}N_4 . HCl)_2PtCl_4$. Salpetrige Säure wirkt nur auf den Körper *A* ein unter Bildung eines in rhombischen, bei 213° unter Zersetzung schmelzenden Prismen erscheinenden *Körpers* $C_7H_6N_4$. Der Körper *B* wird durch Behandeln mit Diazobenzolsulfat in das oben beschriebene Phenylhydrazoncyanaceton übergeführt. Eine der isomeren Verbindungen *A*, *B* und *C* ist jedenfalls das Azin des Cyanacetons[2]), $CH_3C{\equiv}(-CH_2CN, =N-N=, CNCH_2-){\equiv}CCH_3$. Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Diacetonitril in Eisessiglösung unter Zusatz von Salzsäure bildet sich unter Austritt von Ammoniak und Wasser nach der Gleichung: $2C_4H_6N_2 + C_7H_6O = C_{15}H_{13}N_3 + NH_3 + H_2O$, eine *Verbindung* $C_{15}H_{13}N_3$ in weiſsen, bei 205 bis 206° schmelzenden, in Wasser nicht, in Aether und Benzol schwer, in Alkohol leichter löslichen Nadeln. Läſst man aber Benzaldehyd

[1]) Ber. 27, 1174; JB. f. 1894, S. 928. — [2]) Curtius und Thun, J. pr. Chem. [2] 44, 161; JB. f. 1891, S. 1259 ff.

auf Diacetonitril in alkoholischer Lösung unter Zusatz von wenig Natriumäthylat einwirken, so erhält man eine von der obigen verschiedene, bei 201 bis 202° schmelzende Nadeln darstellende *Verbindung*, welche aber beim Behandeln mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure in die obige, bei 205 bis 206° schmelzende Verbindung $C_{15}H_{18}N_3$ übergeht. Auch mit o- und m-Nitrobenzaldehyd und Salicylaldehyd condensirt sich das Diacetonitril unter Bildung gut krystallisirender Verbindungen. — Das vom Verfasser[1]) schon früher beschriebene *Dipropionitril*, $C_2H_5C{\equiv}[-CH(CH_3)CN, =NH]$, ist nach seinen Versuchen nur in einer Form vorhanden, und zwar bildet es bei 47 bis 48° schmelzende Tafeln. Es giebt weder mit Halogenen, noch mit Chlorkohlensäureäther, Phosgen, Carbanil, Benzaldehyd und Hydrazin fafsbare Producte. Nur beim Behandeln seiner mit Natriumacetat versetzten, weingeistigen Lösung mit Diazobenzolchlorid entsteht eine mikroskopische, bei 151° schmelzende Prismen darstellende *Verbindung* $C_{12}H_{14}N_4$. Bei Wiederholung des Versuches wurde ein ähnliches, aber in Aether leichter lösliches, und aus Alkohol in braunen, glänzenden, bei 149° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Product gewonnen. Das zwischen Diacetonitril und Dipropionitril stehende *Acetopropiodinitril*, $CH_3C{\equiv}[-CH(CH_3)CN, =NH]$, bildet sich nach Untersuchungen von O. Probst[2]) unter geeigneten Bedingungen durch Behandeln eines in der vierfachen Menge Aether gelösten Gemisches gleicher Moleküle von Aceto-, Propionitril und Natrium. Es krystallisirt aus Alkohol in wohlausgebildeten, bei 113° schmelzenden Würfeln und liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid ein in weifsen, bei 98 bis 100° schmelzenden Nadeln erscheinendes *Monobenzoylderivat*, $C_5H_7(COC_6H_5)N_2$. Das schon von Holtzwart (l. c.) und Burns (l. c.) untersuchte *Benzoacetodinitril*, $C_6H_5C{\equiv}(-CH_2CN, =NH)$, zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 120 bis 130° in Ammoniak und Cyanacetophenon. Blausäure bildet sich hierbei gar nicht. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur in diesem Sinne gespalten. Mit Carbanil verbindet es sich bei 125° zu einem *Körper*, $C_6H_5C{\equiv}(-CH_2CN, =NH).C_6H_5NCO$, welcher aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, die gegen 192° schmelzen und weder in Säuren, noch in Alkalien löslich sind. Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine alkoholische Lösung des Benzoacetonitrils erhält man eine weifse, bei 144°

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 38, 336; [2] 39, 190; JB. f. 1888, S. 745 f.; f. 1889, S. 641 ff. — [2]) Inaug.-Diss. Leipzig 1894.

schmelzende Nadeln bildende *Verbindung* $C_{18}H_{12}N_2O$, die nach der Gleichung: $2\,C_6H_5\text{–}CO\text{–}CH_2CN = H_2O + C_{18}H_{12}N_2O$, durch Condensation von 2 Mol. Cyanacetophenon unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden ist. Beim Behandeln mit Diazobenzolchlorid wird das Benzoacetonitril leicht in das in schönen, gelben, bei 135° schmelzenden Nadeln erscheinende *Phenylhydrazoncyanacetophenon*, $C_6H_5C{\equiv}[\text{–}C(N_2HC_6H_5)CN, {=}O]$, übergeführt, welches die Eigenschaften einer Säure besitzt, sich mit gelber Farbe in Ammoniak löst und ein in Nädelchen krystallisirendes Silbersalz liefert. Mit Benzaldehyd condensirt sich das Benzoacetonitril zu einem sauerstofffreien Producte, $C_6H_5C{\equiv}(\text{–}CH\text{–}CN, {=}N\text{–}CHC_6H_5)$, dem *Benzylidenbenzoacetodinitril*, welches rhombische, in Wasser nicht, in Aether kaum, in Alkohol wenig lösliche, bei ca. 260° schmelzende Blättchen bildet. Beim Behandeln des Benzoacetonitrils endlich in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure entsteht eine weiſse, seidenglänzende, bei 151° schmelzende Nadeln darstellende *Verbindung*, welche als das salpetrigsaure Salz des durch Nitrosirung des Benzoacetonitrils entstandenen Körpers $C_6H_5C{\equiv}[\text{–}C(NOH)CN, {=}N\text{–}NO]$ zu betrachten ist. Dieselbe liefert beim Behandeln mit starker Kalilauge das in Blättchen krystallisirende *Kaliumsalz*, $C_6H_5C{\equiv}[\text{–}C(NOK)CN, {=}N\text{–}NO]$, und zersetzt sich mit Salzsäure unter Bildung von *Isonitrosocyanacetophenon*, $C_6H_5C{\equiv}[\text{–}C(NOH)CN, {=}O]$, welches in Rosetten vom Schmelzp. 122° krystallisirt, sich leicht in Alkalien und Ammoniak löst und ein *Silbersalz*, $C_6H_5C{\equiv}[\text{–}C(NOAg)CN, {=}O]$, bildet. Mit Ferrosulfatlösung giebt das Isonitrosocyanacetophenon in schwach weingeistiger Lösung eine schön tiefblaue Färbung bezw. in Aether lösliche Fällung. — Das vom Verfasser [1]) schon früher untersuchte *Benzopropiodinitril*, $C_6H_5C{\equiv}[\text{–}CH(CH_3)CN, {=}NH]$, giebt beim Behandeln in alkoholischer Lösung mit wässerigem Hydroxylaminchlorhydrat eine *Verbindung* von der Formel $C_{10}H_{10}N_2O$, welche in Nadeln krystallisirt und bei 92° schmilzt, aber nicht das erwartete Oxim, sondern das isomere *Phenylmethylisoxazolonimid* darstellt. — Das *p-Toluacetodinitril*, $C_6H_4(CH_3)C{\equiv}(\text{–}CH_2CN, {=}NH)$, wird nach den Angaben von O. Probst (l. c.) durch Behandeln von Acetonitril (12 g) und p-Tolunitril (17,5 g) in einer Lösung von Aether (75 g) mit Natrium (7 g) in prachtvollen, breiten, bei 108° schmelzenden, in heiſsem Wasser wenig, in Aether und Benzol sehr leicht löslichen, und gegen Alkalien und alkoholisches Ammoniak sehr beständigen Prismen erhalten. Durch kurzes

[1]) J. pr. Chem. [2] 39, 189; JB. f. 1889, S. 641 ff.

Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 110° wird es unter Ammoniakabspaltung in das feine, bei 104 bis 105° schmelzende Prismen bildende *Cyanmethyl-p-tolylketon*, $C_6H_4(CH_3)-CO-CH_2CN$, umgewandelt und durch Behandeln mit Hydroxylaminchlorhydrat in wässerig alkoholischer Lösung in das aus Benzol in weifsen, monoklinen(?), bei 150 bis 151° schmelzenden Prismen krystallisirende *Oxim des Cyanmethyltolylketons*, $C_6H_4CH_3C\equiv(-CH_2CN, =NOH)$, übergeführt, das sich beim Erwärmen mit Salzsäure unter Bildung von Hydroxylamin und Cyanmethyltolylketon zersetzt. Bei der Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin auf das p-Toluacetodinitril erhält man einen glänzende, gegen 169° schmelzende Blättchen bildenden *Körper*, welcher die erwartete Zusammensetzung des Phenylhydrazons besitzt, möglicher Weise aber auch ein isomerer Körper, vielleicht das Tolylphenylamidopyrazol, sein kann. Wird p-Toluacetodinitril in Chloroformlösung mit Brom behandelt, so erhält man ein Gemenge von Monobromtoluacetonitril und von bromwasserstoffsaurem Toluacetodinitril, wovon das letztere beim Kochen des Gemisches mit Benzol ungelöst bleibt, während das *Monobromtoluacetodinitril*, $C_{10}H_9BrN_2$, aus der Benzollösung in Prismen vom Schmelzp. 164° auskrystallisirt. Das durch Erwärmen von p-Toluacetodinitril mit Chlorkalk im Ueberschufs gewonnene *Monochlortoluacetodinitril*, $C_{10}H_9ClN_2$, bildet, aus Benzol krystallisirt, gegen 149° schmelzende Blättchen. In diesem Monobrom- und Monochlorderivat ist das Brom resp. Chlor wahrscheinlich mit dem Stickstoff zu Brom-(Chlor-)imid verbunden. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das p-Toluacetodinitril in ätherischer Lösung und Behandeln des Productes mit wässerigem Ammoniak erhält man das *Monobenzoylderivat*, $C_{10}H_9(COC_6H_5)N_2$, in hübschen, bei etwa 179° schmelzenden Nadeln. Das beim Behandeln von p-Toluacetodinitril mit Diazobenzolchlorid entstehende *Phenylhydrazoncyanmethyltolylketon*, $C_6H_4(CH_3)C\equiv[-C(N_2HC_6H_5)CN, =O]$, krystallisirt aus Weingeist in glänzenden, gelben, bei 152 bis 153° schmelzenden Nadeln, und das aus p-Toluacetodinitril und Benzaldehyd gewonnene *Benzylidenderivat*, $C_{10}H_8(CHC_6H_5)N_2$, bildet weifse, rhombische, gegen 215° unter Zersetzung schmelzende Krystalle. — Das von B. Rifs aus p-Tolunitril und Propionitril mit Natrium erhaltene *p-Tolupropiodinitril*, $C_6H_4(CH_3)C\equiv[-CH(CH_3)CN, =NH]$, stellt, aus Benzollösung mit Petroläther gefällt, bei 98 bis 99° schmelzende Krystalle dar. Die beim Behandeln desselben in weingeistiger Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat entstehende, aus Alkohol in weifsen, bei 134° schmelzenden Prismen kry-

stallisirende Verbindung $C_{11}H_{12}N_2O$ ist aber nicht das Oxim, sondern das isomere *Isoxazolonimid*. — Das *Diphenacetonitril (Dibenzylcyanid)*, $C_6H_5CH_2C{\equiv}[-CH(C_6H_5)CN, =NH]$, wurde von O. Probst (l. c.) durch Einwirkung von feinpulverigem Natrium auf eine absolut ätherische Lösung von Benzylcyanid gewonnen, ist aber kaum zum Krystallisiren zu bringen, und läfst sich daher nur sehr schwierig in reinem Zustande gewinnen. Beim Erwärmen mit einer alkoholisch wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat liefert es ein charakteristisches, in langen, bei 107° schmelzenden Spiefsen krystallisirendes *Isooxim*, $C_{16}H_{14}N_2O$, welches sich identisch erwies mit der aus dem von G. Schickler[1]) dargestellten und weifse, bei 85 bis 86° schmelzende Krystalle bildenden *Phenacetobenzylcyanid*, $C_6H_5CH_2-CO-CH(C_6H_5)CN$, mit Hydroxylamin gewonnenen Verbindung. Dieses Phenacetobenzylcyanid zeigt das Verhalten der α-Cyanketone, indem es sich durch Einwirkung von Ammoniakgas bei 170° unter Wasseraustritt in das Diphenacetonitril verwandelt. Das Diphenacetonitril dagegen wird durch Behandeln mit heifser, verdünnter Salzsäure in das Phenacetobenzylcyanid übergeführt. — Das *Benzophenacetodinitril (Imidobenzoylbenzylcyanid)*, $C_6H_5C{\equiv}[CH(C_6H_5)CN, =NH]$, endlich entsteht leicht aus dem durch Condensation von Benzoësäureester mit Benzylcyanid vermittelst Natriumäthylats zu erhaltenden und am besten aus Petroläther in weifsen, bei 87 bis 90° schmelzenden Nadeln krystallisirenden *α-Cyandesoxybenzoin*, $C_6H_5C{\equiv}[-CH(C_6H_5)CN, =O]$, durch Behandeln desselben mit Ammoniakgas bei 170° und wird, aus Alkohol krystallisirt, in weifsen, glänzenden, bei 146° schmelzenden Blättchen gewonnen. Als ein bemerkenswerthes Ergebnifs der hier beschriebenen Versuche ist die Verschiedenheit einiger völlig gleichartig constituirter Dinitrile, so des Diacetonitrils und des Benzoacetonitrils, in ihrem Verhalten gegen die gleichen Agentien, Wasser, Salzsäure, Benzoylchlorid, Hydroxylamin, Benzaldehyd und Hydrazin hervorzuheben, welche Verschiedenheit theilweise wenigstens auf die von den Radicalen Methyl und Phenyl ausgeübte Function zurückgeführt werden mufs. *Wt.*

J. Deinert. Notiz über die Umwandlung der Nitrile in Amide durch Wasserstoffsuperoxyd[2]). — Verfasser fand bei seiner Untersuchung, ob das Radziszewsky'sche[3]) Verfahren der Umwandlung der *Nitrile* in die zugehörigen *Amide* vermittelst

---

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1894. — [2]) J. pr. Chem. [2] 52, 431—432. — [3]) Ber. 18, 355; JB. f. 1885, S. 624.

Wasserstoffsuperoxyds allgemein anwendbar sei und gute Ausbeuten ergebe, dafs die Nitrile sich je nach ihrer Constitution verschiedenartig verhalten. Zur Verwendung kamen Wasserstoffsuperoxydlösungen von verschiedenem Gehalt: 1,8 Proc., 2,5 Proc. und 8 Proc., und ergab es sich, dafs eine 2,5 proc. Lösung sich zur Umsetzung am besten eignete. Von Nitrilen der Fettreihe wurde das *Propionnitril* untersucht, und aus 4 g desselben nur 0,6 g bei 75° schmelzendes *Propionamid* erhalten. Das von den aromatischen Nitrilen zuerst untersuchte *Benzonitril* ergab 4,75 bis 5,5 g (statt 5,9 g) *Benzamid* aus 5 g Benzonitril. *Benzylcyanid* (15 g) lieferte beim Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd in wässeriger Suspension nur 0,6 g (statt 2,3 g) *Phenylacetamid*. Dagegen wurden in verdünnt alkoholischer Lösung und bei Anwendung von nascirendem Wasserstoffsuperoxyd (aus Natriumsuperoxyd) 1,5 g (statt 2,3 g) Phenylacetamid gewonnen. Während aus *o-Tolunitril* mit Wasserstoffsuperoxyd kein *o-Toluamid* erhalten werden konnte, gab das *p-Tolunitril* (2 g) 2,0 (statt 2,3 g) bei 155° schmelzendes *p-Toluamid*. Von dem α- und β-Naphtonitril erlitt das *α-Naphtonitril* mit Wasserstoffsuperoxydlösung gar keine Umwandlung, und wurde durch nascirendes Wasserstoffsuperoxyd (aus Na_2O_2) nur in äufserst geringem Mafse in das o-Amid umgesetzt, während das *β-Naphtonitril* (2 g) wenigstens 0,8 g (statt 1,12 g) p-Amid lieferte. Eine Anwendung der Radziszewsky'schen Methode auf die dimolekularen Nitrile, z. B. das *Diacetonitril*, erwies sich als gänzlich ungeeignet. Bei Anwendung gröfserer Quantitäten von Substanz verschlechtern sich noch die Ausbeuten in einigen Fällen, so dafs eine allgemeine Verwerthbarkeit dieser Reaction als ausgeschlossen gelten mufs. *Wt.*

A. Colson. Ueber eine Classe von Nitrilen [1]. — Verfasser fand, dafs die beiden von ihm [2] früher beschriebenen isomeren *Cyanäthyläther* von der Formel $CH_3CH(-OC_2H_5, -CN)$ beständig sind und unter der Einwirkung von schmelzendem Kali nur Ammoniak entwickeln, ohne Blausäure abzuspalten, während das von A. Gautier und Simpson dargestellte *Milchsäurenitril*, $CH_3-CH(-OH, -CN)$, und seine Homologen, durch Aetzkali, Wasser oder auch schon durch einfache Temperaturerhöhung in Aldehyde und Blausäure gespalten werden, wie sie sich auch andererseits durch Einwirkung von Blausäure auf die Aldehyde bilden. Diese vom Verfasser *Cyanale* genannten Verbindungen von Gautier

[1]) Compt. rend. **120**, 101—104. — [2]) Daselbst **119**, 1213—1215; JB. f. 1894, S. 798 f.

und Simpson sind demnach molekulare Verbindungen und unterscheiden sich von den Nitrilen dadurch, dafs sie in Berührung mit Wasser die Cyangruppe in Form von Blausäure verlieren, während es die Eigenthümlichkeit der Nitrile ist, Wasser an die Cyangruppe im Molekül zu binden. Verfasser untersuchte nun, ob das Cyanalmolekül sein Bestreben, Blausäure abzuspalten, verlieren würde, wenn man ihm das bei der Bildung der Cyanale aus den Aldehyden und Blausäure von der letzteren herstammende Wasserstoffatom nehmen würde, und ob man auf solche Weise zu dem oben erwähnten Typus der beständigen Cyanäther $CH_3-CH(-OR,-CN)$ gelangen würde. Zu dem Ende stellte er durch Erhitzen von Cyanal mit Acetylchlorid das *Cyanalacetat*, $CH_3-CH(-O-C_2H_3O,-CN)$, dar, welches eine unter 750 mm Druck, bei 167° siedende, in Alkohol, Aether, Essigsäure u. s. w. lösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,052 bei 0° und 1,032 bei 14° bildet und sich in 25 Gewichtstheilen Wasser löst, welche Lösung durch Silbernitrat nicht gefällt wird. Dieses Cyanalacetat besitzt weder die Eigenschaften der Nitrile, noch die der secundären Alkohole und wird durch Wasser auch in der Wärme viel langsamer verseift, als ein Acetat eines primären Alkohols, wobei es in Aldehyd, Essigsäure und Blausäure zerfällt, welche Eigenschaft auch die höheren Cyanalester besitzen. Trockenes Chlorwasserstoffgas giebt mit Cyanalacetat einen krystallisirten Körper, dessen Untersuchung noch nicht beendet ist. Das in analoger Weise dargestellte *Cyanalpropionat*, $CH_3-CH(-O-C_3H_5O, -CN)$, siedet unter 760 mm Druck bei 181 bis 182° und hat das spec. Gew. 1,022 bei 0° und 1,004 bei 18°. Beim Kochen mit Wasser spaltet es sich in Aldehyd, Propionsäure und Blausäure. Das durch Eintragen von Propylcyanal (90 g) in stark abgekühltes Acetylchlorid (130 mm) dargestellte *Propylcyanalacetat*, $C_2H_5-CH(-O-C_2H_3O, -CN)$, siedet unter 762 mm Druck bei 183° und hat das spec. Gew. 1,019 bei 0° und 1,006 bei 12,5°. In Wasser ist es sehr wenig löslich, unter dem Einflufs aber von Alkalien spaltet es sich in seine Elemente. Hiernach sind die Cyanalester also gegen Hitze widerstandsfähig, spalten aber im Gegensatze zu den Cyanäthern leicht die Elemente der Blausäure ab. *Wt.*

G. Perrier. Doppelverbindungen von Nitrilen der aliphatischen und der aromatischen Reihe mit Aluminiumchlorid[1]). — Die Nitrile der aliphatischen und der aromatischen Reihe scheinen mit Aluminiumchlorid allgemein drei verschiedene Verbindungen zu

[1]) Compt. rend. 120, 1423—1426.

geben, deren Zusammensetzung von der Operationsweise abhängt. Wirkt Aluminiumchlorid auf die Nitrile direct ohne Gegenwart eines Lösungsmittels ein, so erhält man Verbindungen von der allgemeinen Formel $Al_2Cl_6 . 4RCN$. Erfolgt die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf die Nitrile bei Gegenwart eines Lösungsmittels, so erhält man Verbindungen von der allgemeinen Formel $Al_2Cl_6 . 2RCN$, und werden diese beiden Verbindungen für sich destillirt, so gehen sie unter Verlust von Nitril in die Verbindungen $Al_2Cl_6 . RCN$ über. Die durch directe Einwirkung von *Aluminiumchlorid* auf *Methannitril (Cyanwasserstoffsäure)* gewonnene *Verbindung* $Al_2Cl_6 . 4HCl$ bildet mikroskopische, weifse, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin unlösliche, an feuchter Luft sich rasch zersetzende Krystalle. Die bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Methannitril in Schwefelkohlenstoff bei 14 bis 15° gewonnene *Verbindung* $Al_2Cl_6 . 2HCN$ stellt ebenfalls ein weifses, krystallinisches, an feuchter Luft sich schnell zersetzendes Pulver dar. Bei der Einwirkung von *Aluminiumchlorid* auf *Aethannitril (Acetonitril)* ohne Lösungsmittel entsteht die *Verbindung* $Al_2Cl_6 . 4CH_3CN$ in farblosen, gegen 50 bis 55° schmelzenden und gegen 60° sich zersetzenden, in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff unlöslichen und an feuchter Luft sich zersetzenden Krystallen. Erfolgt die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf das Aethannitril aber in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff, so erhält man die *Verbindung* $Al_2Cl_6 . 2CH_3CN$ in Gestalt eines weifsen, krystallinischen, in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff sehr wenig löslichen, bei 104 bis 105° schmelzenden und gegen 110° sowie an feuchter Luft sich zersetzenden Pulvers. Beide Verbindungen wandeln sich beim Erhitzen für sich über 360° unter Bildung eines *Körpers*, $Al_2Cl_6 . CH_3CN$, um, welcher bei 145 bis 149° schmelzende, an feuchter Luft sich zersetzende, in Ligroin und Schwefelkohlenstoff unlösliche Krystalle darstellt. Die bei der Einwirkung von *Aluminiumchlorid* auf *Propannitril (Propionitril)* ohne Lösungsmittel sich bildende *Verbindung*, $Al_2Cl_6 . 4C_2H_5CN$, krystallisirt in hexagonalen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen, an feuchter Luft sich zersetzenden, bei 58 bis 60° schmelzenden und gegen 80° sich zersetzenden Tafeln. Wirkt das Aluminiumchlorid aber auf Propannitril in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff ein, so erhält man die *Verbindung* $Al_2Cl_6 . 2C_2H_5CN$ in Form eines weifsen, krystallinischen Pulvers oder von feinen Nadeln. Sie zersetzt sich an feuchter Luft sehr schnell, ist unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und schmilzt bei 70

bis 80°. Beide Verbindungen geben beim Erhitzen für sich über 360° den eine graue, krystallinische, an feuchter Luft sich zersetzende, bei 95° schmelzende, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse darstellenden *Körper* $Al_2Cl_6 . C_2H_5CN$. Bei der Einwirkung von *Aluminiumchlorid* auf *Benzonitril* ohne Lösungsmittel erhält man die gut krystallisirte, an feuchter Luft sich zersetzende, bei 75° schmelzende, in Schwefelkohlenstoff unlösliche *Verbindung* $Al_2Cl_6 . 4C_6H_5CN$, dagegen beim Behandeln von Benzonitril in Schwefelkohlenstofflösung mit Aluminiumchlorid die ein weifses, krystallinisches Pulver oder lange, farblose Nadeln darstellende, an feuchter Luft sich rasch zersetzende, in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche und bei 85° schmelzende Verbindung, $Al_2Cl_6 . 2C_6H_5CN$. Beide Verbindungen liefern beim Erhitzen über 360° den *Körper* $Al_2Cl_6 . C_6H_5CN$, welcher eine krystallinische, an feuchter Luft sich zersetzende, in Schwefelkohlenstoff unlösliche und bei 103 bis 105° schmelzende Masse bildet. Anscheinend giebt auch *Cyan* selbst mit *Aluminiumchlorid* analoge Verbindungen. Bei der Einwirkung von flüssigem Chlorcyan auf Aluminiumchlorid bei 0° erhält man eine Lösung, welche die Verbindung beider im Zustand der Uebersättigung enthält, aus welcher diese Verbindung aber nicht isolirt werden kann. *Wt.*

Henry Aitken in Darroch b. Falkirk, Grafschaft Stirling, Nord-Britannien. Verfahren zur Gewinnung von Cyan oder Cyaniden als Nebenproduct aus Eisenhochöfen. D. R.-P. Nr. 84078 [1]). — Um die Hochofengase an Cyan anzureichern, sind zwei Hochöfen durch ein Rohr verbunden. Die in den einen von unten her eintretende Luft verläfst denselben durch dieses Rohr und tritt mit Hülfe des letzteren in den zweiten ein. Die dann aus dem zweiten Ofen austretenden Gase sind stark cyanhaltig. Die Abscheidung des Cyans aus dem Gasstrom ist die übliche. *Smdt.*

H. N. Warren. Darstellung der Cyanide [2]). — Um neue Quellen zur Gewinnung des Kaliumcyanids aufzufinden, hat Verfasser verschiedene Versuche angestellt. Seignettesalz, mit Kaliumnitrit geglüht, giebt höchstens 5 Proc. Cyankalium. Wasserfreies Natriumacetat liefert mit dem Nitrit 30 Proc. Alkalicyanid. Aus einem Gemisch von 4 Thln. Weizenmehl, 1 Thl. Salpeter und 3 Thln. Magnesia wurden bis 15 Proc. Cyanid erhalten. Bei Anwendung von Rhodankalium, Kalk und Kohle waren die Ausbeuten sehr wechselnd. Bei der gewöhnlichen Darstellung des

[1]) Patentbl. 16, 884. — [2]) Chem. News 72, 40; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1222.

Cyankaliums aus thierischen Abfällen wird das Erträgnifs erhöht, wenn man ein Gemenge von Kalium- und Natriumcarbonat anwendet und aufserdem Kalk oder Baryt zusetzt. *Ht.*

Johann Friedrich Gottlieb Hornig in Dresden. Verfahren zur Darstellung der Cyanide der Alkali- und Erdalkalimetalle. D. R.-P. Nr. 81769[1]). — In einem Ofen werden Dämpfe der betreffenden Metalle erzeugt, die in einen gesonderten Raum geleitet und dort mit vergasten Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen behufs gegenseitiger Einwirkung zusammengebracht werden. Die gebildeten Cyanide sind frei von nicht flüchtigen Verunreinigungen. *Smdt.*

Horace Woodward Crawther zu The Beeches, West Bromwich, Charles Rossiter zu Smethwick bei Birmingham und George Stacey Albright zu The Elms Edgbastom, Birmigham, England. Verfahren zur Reinigung von Cyanalkalien. D. R.-P. Nr. 83320[2]). — Die Cyanalkalien werden mit Zinkcyanid geschmolzen und dadurch von Sulfid und Carbonat befreit, indem sich Alkalicyanid und Zinksulfid, welches sich absetzt, bildet. *Smdt.*

K. A. Hofmann. Ein explosives Doppelsalz von Cyankalium und Kaliumnitrit[3]). — Löst man 50 g Kaliumnitrit und 20 g Cyankalium in wenig Wasser und läfst es 14 Tage im Vacuumexsiccator stehen, so scheidet sich eine Krystallkruste aus, die neben Cyankalium aus kleinen Prismen eines Doppelsalzes $KCN.KNO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ besteht. Das Salz explodirt heftig beim Erhitzen auf 400 bis 500°. Mit Silbernitrat in neutraler Lösung liefert das Salz Cyansilber und Silbernitrit. In wässeriger Lösung erfolgt theilweise Spaltung in die Componenten, woraus hervorgeht, dafs ein Doppelsalz und nicht das Salz einer neuen Säure vorliegt. *Ht.*

F. W. Schmidt. Ueber einige cyanhaltige Doppelsalze des Silbers und Quecksilbers[4]). — Aus einer gesättigten Lösung von Quecksilbercyanid in Ammoniak scheiden sich in der Kälte lange Krystalle von einer *Quecksilbercyanidammoniakverbindung*, $Hg(CN)_2, NH_3$, aus. Läfst man auf eine schwach angesäuerte Lösung dieses Salzes Silbernitrat einwirken, so bilden sich prachtvoll seidenglänzende Nadeln einer Silberverbindung. Diese Beobachtung hat Verfasser veranlafst, die Einwirkung von Silbernitrat auf Quecksilbercyanid näher zu untersuchen. Wendet man 10 proc. Silbernitratlösung an, so bilden sich beim Zusammenbringen mit

[1]) Patentbl. 16, 633. — [2]) Daselbst, S. 778. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 259—262. — [4]) Daselbst 9, 418—433.

Quecksilbercyanidlösung sofort Kryställchen von der Zusammensetzung $Hg(CN)_2 . AgNO_3 . 2H_2O$. Aus einer Lösung von Quecksilbercyanidammoniak in Ammoniak entsteht unter gleichen Umständen ein pulveriger Niederschlag wechselnder Zusammensetzung, welcher ein basisches Salz, ohne Ammoniak, darstellt. Wird die Lösung des Quecksilbercyanidammoniaks mit Salpetersäure angesäuert, so resultiren die schon erwähnten Kryställchen, deren Zusammensetzung die Formel $Hg(NO_3)(OH) . AgCN . 2H_2O$ entspricht. Silbernitratammoniak und Quecksilbercyanidammoniak setzen sich zu dem Salze $2Hg(NO_3)(OH) . 2AgCN . 4Ag_2O . 3CN . NH_4$ um, während Silberoxydammoniak und Quecksilbercyanidammoniak die Verbindung $4Hg(CN)(OH) . 3AgCN . 2Ag_2O . CN . NH_4 . \frac{1}{2}H_2O$ liefern. *Ht.*

J. S. Maclaurin. Ueber die Einwirkung wässeriger Cyankaliumlösung auf Gold und Silber bei Gegenwart von Sauerstoff [1]). — Die beiden Metalle lösen sich in Cyankaliumlösung im Verhältnifs ihrer Atomgewichte. Das Maximum der Lösungsfähigkeit, welche von der Concentration abhängig ist, liegt für Gold bei 0,25 Proc. Kaliumcyanid. *Ht.*

Chemische Fabriks-Actien-Gesellschaft in Hamburg. Verfahren zur Darstellung von Cyan- bezw. Ferrocyanalkalien aus Carbazolkalium oder -natrium. D. R.-P. Nr. 81 237 [2]). — Anthracenrückstände werden mit der berechneten Menge Alkali erhitzt. Das so erhaltene Roh-Carbazolkalium wird langsam bis zur Rothgluth erhitzt, wobei unter Abscheidung von Kohle Cyankalium entsteht. Ein Zusatz von Flufsmitteln, wie Pottasche, Soda u. s. w., erhöht die Ausbeute. Die Ferrocyanverbindung wird in üblicher Weise durch Eisenzusatz dargestellt. *Smdt.*

Goerlich und Wichmann in Hamburg. Verfahren zur Darstellung von Ferrocyanalkalien aus Rhodanalkalien unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefel und Schwefelalkali bezw. Alkalicarbonat. D. R.-P. Nr. 82 081 [3]). — Die Schmelze aus Rhodanalkali und Eisen wird der Einwirkung von Luft und Kohlensäure ausgesetzt, wobei folgende Reaction stattfindet: $2(6KCN . 6FeS) + 17O + 21H_2O + 2CO_2 = 2[K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O] + 2K_2CO_3 + 5Fe_2(OH)_6 + 12S$. Das Carbonat wie der Schwefel werden nach bekannten Methoden aus der Schmelze extrahirt. *Smdt.*

G. Donald. Ferrocyanide als Beizen für basische Anilinfarben [4]). — Das in der letzten Zeit zum Fixiren basischer Anilin-

[1]) Chem. News 71, 73. — [2]) Patentbl. 16, 462. — [3]) Daselbst, S. 604. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 464.

farbstoffe auf Baumwolle vorgeschlagene Blutlaugensalz als Beize ist schon 1884 von Chas. Reber für den gleichen Zweck verwandt worden. *Ht.*

H. Walker. Ueber die Anwendung organischer Basen zur Darstellung von Baryum- und Calciumferrocyanid[1]). — Die Methode gründet sich auf die Bereitung des Ferrocyansalzes einer organischen Base und Zersetzung desselben mit Baryum- bezw. Calciumhydrat. Die besten Resultate wurden mit Dimethylanilin erreicht. Die Base wurde mit Wasser und Salzsäure im geringen Ueberschufs versetzt, Ferrocyankaliumlösung zugemischt, der Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Das so erhaltene reine Dimethylanilinferrocyanid wurde mit Baryumhydratlösung stark umgeschüttelt. Aus der Lösung krystallisirt das *Baryumferrocyanid*, $BaFe(CN)_6 . 6H_2O$, in rectangulären, monoklinen Prismen aus. In ähnlicher Weise wurde das *Calciumferrocyanid* in Form lichtgelber, flacher, leicht löslicher Krystalle erhalten. *Ht.*

Gustav Rauter. Ueber das Ferrocyankupfer[2]). — Ueber die Zusammensetzung des Niederschlages, der durch Umsetzung von Ferrocyankalium- mit Kupfersalzlösungen entsteht, finden sich sehr widersprechende Angaben. Verfasser hat Lösungen der beiden Körper unter verschiedenen Umständen auf einander einwirken lassen und die analytischen Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Es läfst sich aus denselben schliefsen, dafs der Niederschlag zwar stets Kalium enthält, jedoch nicht als wesentlichen Bestandtheil, sondern nur von einer schwer auszuwaschenden Verunreinigung mit Ferrocyankalium herrührend. *Ht.*

J. Mefsner. Zur Kenntnifs der Ferrocyanide[3]). — Die vom Verfasser untersuchten Verbindungen sind Turnbulls- und Berlinerblau, Berlinergrün und Williamson's Violett. Trotz zahlreicher Versuche und Analyse ist es Verf. nicht gelungen, sichere Anhaltspunkte zur Feststellung ihrer Zusammensetzung zu gewinnen. Für Berlinergrün stimmen die Analysen am besten mit der Formel $FeFeCy_6$. Williamson's Violett ist nach Verfasser ein Körper von sehr fraglicher Individualität. *Ht.*

J. Mefsner. Ueber krystallisirte Kupfercyanide[4]). — Das Ferrocyankupfer, welches man durch Mischen von Kupfersulfatlösung mit Ferrocyankaliumlösung erhält, ist immer kalihaltig.

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 927—931. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 315—316. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 9, 126—143. — [4]) Daselbst 8, 368—393.

Das reine Salz wird leicht erhalten, wenn man Kupfersulfat mit Ferrocyanwasserstoffsäure fällt. Die in der Literatur beschriebenen Kaliumkupferferrocyanide sind unreine Producte gewesen, welche zu irrthümlichen Formeln für dieselben geführt haben. Verfasser hat mehrere solche Doppelsalze in reinem, krystallinischem Zustande dargestellt. *Natriumcuproferrocyanid*, $Na_2Cu_2FeCy_6$, entsteht immer, wenn Eisen- und Kupfersalze mit Cyankalium in bestimmtem Verhältnisse gekocht werden. Noch leichter bildet sich *Natriumcupriferrocyanid*, $Na_2CuFeCy_6$, aus Ferrocyannatriumlösung und Cuprisalze. *Kaliumcuproferrocyanid*, $K_2Cu_2FeCy_6$, erhält man aus Kupfercyanur und Ferrocyankaliumlösung und *Ammoniumcuproferrocyanid*, $(NH_4)_2Cu_2FeCy_6$, aus Kupfercyanur und Ferrocyanammoniumlösung durch Kochen im Wasserstoffstrome. Weiter werden beschrieben: *Ammoniumcupriferrocyanid*, $(NH_4)_2CuFeCy_6$, *Magnesiumcuproferrocyanid*, $MgCu_2FeCy_6$, *Magnesiumcupriferrocyanid*, $MgCuFeCy_6$, *Calciumcupriferrocyanid*, $CaCuFeCy_6$, *Strontiumcupriferrocyanid*, $SrCuFeCy_6$, *Baryumcupriferrocyanid*, $BaCuFeCy_6$, und *Ferrocyankupferammoniak*, $Cu_2FeCy_6 . 8NH_3$. *Ht.*

Paul Straus. Beitrag zur Kenntnifs der Kupfer- und Mangancyanide[1]). — Bei der Untersuchung der Umsetzung von Mangano- und Manganicyankalium mit Ferri- und Ferrosalzen hat Verfasser aus Manganicyankalium und Ferrosulfat das *Ferromanganicyanid*, $Fe_3Mn_2Cy_{12}$, erhalten, in Form eines blauen Niederschlages, der sich leicht zersetzt. Mit Sodalösung erhitzt, liefert derselbe Ferrocyannatrium, wodurch die Analogie zwischen Ferroferricyanid und Ferromanganicyanid erwiesen ist. Weiter beschreibt Verfasser das *Kaliumcupromangancyanid*, $K_2Cu_2MnCy_6$, und die entsprechenden *Natrium*- und *Ammonium*verbindungen, sowie *Kaliumcuprocupricyanid*, $K_2Cu_2CuCy_6$. Die Versuche, auch analoge Verbindungen mit Nickel und Kobalt zu erhalten, gaben nicht die erwarteten Resultate. *Ht.*

M. S. Walker. Darstellung von Kaliumferricyanid im Laboratorium[2]). — Eine Lösung von 26 g Kaliumferrocyanid in 200 ccm Wasser wird mit 8 ccm concentrirter Salzsäure und 2 g Kaliumpermanganat, in 300 ccm Wasser gelöst, versetzt. Wenn die Oxydation zu Ende geführt ist, wird mit Calcium- oder Baryumcarbonat neutralisirt und die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle sind ganz rein, die späteren müssen durch Umkrystallisation gereinigt werden. *Ht.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 9, 6—18. — [2]) Amer. Chem. J. 17, 68.

Carl Beck in Stuttgart. Verfahren zur Darstellung von Ferricyankalium aus Ferrocyankalium mittelst Ammoniumpersulfat. D. R.-P. Nr. 81927[1]. — Eine concentrirte wässerige Lösung von Ferrocyankalium wird mit einer wässerigen Lösung von Ammoniumpersulfat behandelt. Bei Befolgung des patentirten Verfahrens scheidet sich das sonst das Präparat verunreinigende Reductionsproduct in Form eines krystallinischen Niederschlages von Kaliumammoniumsulfat beim Erkalten aus. Nach einem weiteren Patent Nr. 83966[2]) kann an Stelle des Ammoniumpersulfats auch Natriumpersulfat benutzt werden. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren, Eisen und Stahl gegen Rost zu schützen. D. R.-P. Nr. 82886[3]). — Die Gegenstände werden mit einer Lösung von Ferro- oder Ferricyanwasserstoffsäure in Verbindung mit einer starken Säure bestrichen. Die entstehenden unlöslichen Doppelsalze geben einen sehr guten Rostschutz ab. *Smdt.*

K. A. Hofmann. Ueber das Nitroprussidnatrium[4]). — Es ist Verfasser gelungen, durch Reduction des Nitroprussidnatriums mit Natriumamalgam unter starker Abkühlung *Amidoprussidnatrium*, $Na_3FeC_5N_6H_2 + 2^1/_2 H_2O$, zu gewinnen. Dasselbe bildet hellgelbe, kurze Nadeln. Leitet man Ammoniakgas durch eine Lösung des Nitroprussidnatriums, so bildet sich dasselbe Reductionsproduct, welches auch bei Einwirkung verschiedener aliphatischer Amine entsteht, wobei Stickstoffentwickelung stattfindet. Die Bildung der Amidoverbindung ist also nicht auf einen Substitutions-, sondern auf einen Reductionsvorgang zurückzuführen. Verzichtet man auf jede specielle Vorstellung über die Gruppirung der Cyanreste, so wird die Formel des Amidoprussidnatriums aufzulösen sein in $Fe(Cy_5Na_3)NH_2$. *Ht.*

Camille Faure. Ueber ein neues stickstoffhaltiges Dungmittel, das Calciumcyanat[5]). — Durch Erhitzen von Kalk und Kohle im elektrischen Ofen erst auf 1500°, dann bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von Stickstoff auf 2500° und Oxydation des Productes an der Luft läfst sich das *Calciumcyanat* im Grofsen gewinnen. Verfasser empfiehlt das Product als Ersatz für Natriumnitrat als Dungmittel, da es mehr assimilirbaren Stickstoff als dieses enthalten soll. *Ht.*

W. H. Archdeacon und J. B. Cohen. Eine Methode zur

---

[1]) Patentbl. **16**, 553. — [2]) Daselbst, S. 845. — [3]) Daselbst, S. 785. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **10**, 262—276. — [5]) Compt. rend. **121**, 463.

Darstellung der Cyanursäure [1]). — Feingepulverter Harnstoff wird mit der berechneten Menge Phosgen in 20proc. Toluollösung erst auf 170 bis 180°, dann auf 190° und schliefslich auf 230° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entweicht reichlich Salzsäure und nach dem Erkalten erstarrt der Röhreninhalt krystallinisch. Die Masse besteht aus fast reiner Cyanursäure, gebildet nach der Gleichung: $3\,CO(NH_2)_2 + 3\,COCl_2 = 2\,(CONH)_3 + 6\,HCl$. Die Ausbeute betrug bei zwei Experimenten 127 und 133 Proc. des angewandten Harnstoffs. *Ht.*

Hugo Schiff und U. Monsacchi. Cyanursäure aus Hydroxyloxamid [2]). — Hydroxylamin wirkt auf Amidooxaläther unter Bildung von *Hydroxyloxamid*, $C_2O_2<^{NH.OH}_{NH_2}$, ein. Dieses löst sich wenig in Alkohol, leichter in Wasser und schmilzt bei 155 bis 159°. Mit einer Mischung von Acetanhydrid und Eisessig erwärmt, geht es in *Acetoxyloxamid*, $C_2O_2<^{NH.OC_2H_3O}_{NH_2}$, über, welches aus wässeriger Lösung in bei 172 bis 174° schmelzenden Schuppen krystallisirt. Beim Erhitzen auf 100 bis 110° zersetzt sich die acetylirte Verbindung glatt in Essigsäure und *Cyanursäure*:

$$3\,C_2O_2<^{NH.C_2H_3O_2}_{NH_2} = 3\,C_2H_4O_2 + 2\,C_3N_3H_3O_3.$$

Phenylhydroxyloxamid, $C_2O_2(NH.C_6H_5).NH.OH$, aus Phenyloxamäthan und Hydroxylamin, krystallisirt aus Weingeist in Blättchen, welche bei 150° schmelzen. Sein *Acetylderivat* (Schmelzp. 182 bis 183°) liefert beim Erwärmen kein Cyanursäurederivat, sondern bleibt unverändert. *Ht.*

Paul Lemoult. Thermische Untersuchungen über die Cyanursäure [3]). — Für die Bildungswärme der Cyanursäure wurde folgende Gleichung festgestellt: $C_3 + N_3 + O_3 + H_3 = C_3N_3O_3H_3 + 165{,}06$ Cal. Die Lösungswärme der wasserfreien Säure in Wasser ist — 3,2 Cal., während für die Bildung des Hydrats folgender Werth gefunden wurde: $C_3N_3H_3O_3 + 2\,H_2O = C_3N_3O_3H_3, 2\,H_2O + 0{,}88$ Cal. In Bezug auf die Neutralisationswärme der Säure wurde gefunden, dafs Zusatz von 3 Mol. Base (Natriumhydrat) nach einander einen verschiedenen thermischen Effect bewirkt, nämlich resp. 6,78, 4,32 und 1,72 Cal. oder zusammen 12,82 Cal. *Ht.*

Paul Lemoult. Lösungs- und Bildungswärme der Natrium-

---

[1]) Chem. News 72, 57. — [2]) Ann. Chem. 288, 313—318; Gazz. chim. ital. 25, II, 446—450. — [3]) Compt. rend. 121, 351—354, 476.

und Kaliumcyanurate [1]. — In der Abhandlung wird über die thermischen Verhältnisse des Mono-, Di- und Trinatriumcyanurats, sowie über Mono- und Dikaliumcyanurat berichtet. Das Trikaliumcyanurat konnte nur in Lösung erhalten werden. *Ht.*

Paul Lemoult. Einwirkung von Kohlensäure, Wasser und Alkalien auf Cyanursäure und ihre gelösten Salze [2]. — Weil, wie in einer früheren Mittheilung [3] gezeigt worden ist, die vollständige Neutralisation der Cyanursäure von einer Wärmeentwickelung von 12,8 Cal. begleitet ist, so lassen sich die Mononatrium- und Monokaliumsalze derselben durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösungen der tertiären Salze gewinnen. Durch weiteres Einleiten von Kohlensäure läfst sich die *Cyanursäure* in Freiheit setzen. In Lösungen der vollständig neutralisirten Säure, welche eine Zeit gestanden haben, bewirkt Zusatz von Alkali von Neuem Temperaturerhöhung. Nach Verfasser beruht dieses auf einer langsamen, durch die Gegenwart der Basen begünstigten Zersetzung der Säure, nach der Gleichung: $C_3N_3O_3H_3 + 3H_2O$ $(+ Aq.) = 3CO_2 + 3NH_3 + 200$ Cal. *Ht.*

British Cyanides Company (limited) in London. Verfahren zur Darstellung von Rhodanverbindungen. D. R.-P. Nr. 81116 [4]. — Das Verfahren des Patentes Nr. 72644 [5] wird dahin abgeändert, dafs Schwefelkohlenstoff und Ammoniak nur in Gegenwart einer Base, wie Kalk u. dergl., in Form des Oxyds, Hydroxyds oder Sulfids, und unter Fortfall des Oxydationsmittels zur gegenseitigen Einwirkung gebracht werden. *Smdt.*

A. Goldberg in Chemnitz und W. Siepermann in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Rhodansalzen. D. R.-P. Nr. 83454 [6]. — Die Umsetzung zwischen Schwefelkohlenstoff und Ammoniak bezw. Alkalien wird nach dem Patent unter Zusatz von schweflig- oder unterschwefligsauren Salzen der Alkalien, Erdalkalien, der Magnesia oder des Ammoniaks ausgeführt. Die Bildung von Schwefelwasserstoff wird vermieden und es wird Schwefel in verwerthbarer Form erhalten:

$$2CS_2 + 2NH_3 + R_2SO_3 = 2CSNR + 3S + 3H_2O,$$
$$2CS_2 + 2NH_3 + R_2S_2O_3 = 2CSNR + 4S + 3H_2O.$$ *Smdt.*

M. Nencki. Ueber das Vorkommen von Sulfocyansäure im Magensafte [7]. — In einer früheren gemeinschaftlich mit Schoumow-Simanowsky publicirten Arbeit hat Verfasser mitgetheilt,

[1] Compt. rend. 121, 375—378. — [2] Daselbst, S. 404—406. — [3] Vgl. die vorangehenden Referate. — [4] Patentbl. 16, 441. — [5] Daselbst 15, 61; JB. f. 1894, S. 1226. — [6] Patentbl. 16, 778. — [7] Ber. 28, 1318—1320.

dafs reiner speichelfreier Magensaft von Hunden in geringen Mengen Sulfocyansäure enthält. Versuche, dieselbe rein abzuscheiden, scheiterten, obgleich Verfasser 2,5 Liter Magensaft in Arbeit genommen hatte. Werden 200 ccm des Magensaftes mit Soda neutralisirt und zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Salzsäure ausgesäuert und mit Aether extrahirt, so geht die Sulfosäure nahezu vollständig in den Aether über. Nach Abdestilliren des Aethers und Neutralisation mit Ammoniak giebt die wässerige Lösung die typischen Rhodanreactionen. Aus dem Schwefelgehalte des Rhodansilbers berechnet, würde der Sulfocyansäuregehalt etwa 5 mg im Liter betragen. Im pankretischen Saft ist keine Sulfocyansäure nachweisbar, während der Mundspeichel bekanntlich Rhodankalium enthält. Die Sulfocyansäure, welche wahrscheinlich im Organismus aus Nitrilen entsteht, hat nach Verfasser eine bestimmte functionelle Bedeutung bei der Magenverdauung. *Ht.*

Augustin Wroblewski. Notiz über das Verhalten der Sulfocyansäure zu den Magenfermenten [1]). — Die vorstehend referirte Mittheilung von Nencki hat Verfasser veranlafst, die Wirkung der Sulfocyansäure auf die Magenfermente zu beobachten. Es zeigte sich hierbei, dafs die Säure keine specifische Wirkung auf das Pepsin ausübt. Die Verdauung des Carminfibrins durch Pepsin wird zwar durch Sulfocyansäure stark gehemmt, dieses beruht aber, wie Parallelversuche zeigen, auf einer directen Wirkung auf das Fibrin, welches in Gegenwart der Säure stark schrumpft. Auch die Labwirkung auf Milch wird von Sulfocyansäure gehemmt, aber auch hier wieder ist die Hemmung nicht von Einflufs auf das Ferment, sondern durch das Eiweifs bedingt. *Ht.*

Immanuel Munk. Ueber das Vorkommen von Rhodankalium im Mundspeichel [2]). — Gegenüber einer Angabe von Nencki [3]) theilt Verfasser mit, dafs nach seinen Versuchen der Mundspeichel des Hundes frei von Rhodankalium ist. *Ht.*

Diazo-, Azo- und Hydrazoverbindungen.

H. v. Pechmann. Ueber Diazomethan [4]). Zweite Mittheilung. — Die frühere Mittheilung [5]) wird ergänzt. Wie das Diazobenzol aus nitrosirten Acylderivaten des Anilins bei der Einwirkung wässeriger oder alkoholischer Alkalien entsteht, so bildet

[1]) Ber. 28, 1719—1722. — [2]) Pflüger's Arch. 61, 620—622; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 834. — [3]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [4]) Ber. 28, 855—861. — [5]) Ber. 27, 1888; JB. f. 1894, S. 1240.

sich das *Diazomethan* aus nitrosirten Acylderivaten des Methylamins, wie z. B. aus Nitrosomethylharnstoff, oder Nitrosomethylurethan und Nitrosomethylbenzamid. Zur Darstellung eignet sich jedoch am besten das Nitrosomethylurethan Klobbie's. Dieses Verfahren wird beschrieben. Die ätherische Lösung des Diazomethans ist bei einem Gehalt von 3 bis 5 Proc. gelb. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dasselbe ein gelbes Gas, welches sich jedoch durch Abkühlung mittelst einer Schneechlorcalciummischung verflüssigen läfst. Gegen Wasser und Säuren verhält sich das Diazomethan wie alle die fetten Diazoverbindungen; so werden anorganische und organische Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur in Methyläther verwandelt. $R.COOH + CH_2N_2 = R.COOCH_3 + N_2$. Blausäure geht in Acetonitril über. Während das Diazomethan Alkohol gegenüber relativ beständig ist, denn eine alkoholische Lösung bleibt selbst in der Wärme längere Zeit gelb, werden die Phenole schon bei gewöhnlicher Temperatur in Anisole mehr oder weniger leicht umgewandelt. Pikrinsäure liefert, vermuthlich unter vorübergehender Bildung des Pikrates, das Trinitroanisol. Gegen Basen verhält es sich wie Diazoessigester; so liefert p-Toluidin bei der Behandlung mit der ätherischen Diazolösung Methyltoluidin. Diese Eigenschaft des Diazomethans läfst es in hervorragender Weise zur Methylirung geeignet erscheinen, insbesondere in den Fällen, in denen andere Methoden ungenügende Resultate geben, oder wo Versuche im kleinsten Mafsstabe ausgeführt werden müssen. So gelingt es leicht, den neutralen *Phenylhydrazonmesoxaldimethylester*, $C_6H_5.NH.N:C=(COOCH_3)_2$, darzustellen, wenn man den aus dem Silbersalz der Phenylhydrazonmesoxalsäure mittelst Jodmethyl erhältlichen sauren Methyläther in die ätherische Lösung des Diazomethans einträgt. Es tritt hierbei eine lebhafte Reaction ein und nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt eine gelbe Krystallmasse zurück, die aus Aether in grofsen Prismen, aus Aether-Ligroin oder verdünntem Alkohol in gelben, concentrischen Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 61 bis 62°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Dichromat violett gefärbt. Natronlauge löst den Aether mit gelber Farbe, Kohlensäure fällt ihn aus dieser Lösung wieder. In derselben Weise wurde der *β-Methylumbelliferonmethyläther*[1]) und das *Methylphtalimid*[2]) ohne Schwierigkeit erhalten. Durch Reduction mit Natriumamalgam und Alkohol wird die

[1]) Ber. 16, 2124; JB. f. 1883, S. 1065. — [2]) Ber. 17, 1173; JB. f. 1884, S. 1229.

ätherische Lösung des Diazomethans entfärbt unter Bildung von Methylhydrazin. Mit Benzochinon und ähnlichen Verbindungen verbindet sich das Diazomethan sehr leicht. Nach Vermischen der ätherischen Lösungen von Diazomethan und Benzochinon fällt ein gelber, mikrokrystallinischer, bald roth werdender Niederschlag, der jedoch im Exsiccator nach wenigen Minuten schon eine tiefgreifende Zersetzung erfährt. Dagegen sind die mit Nitrosophenol und Nitrosomethylanilin erhältlichen Verbindungen schön krystallisirte, gut charakterisirte rothe Körper von saurem bezw. basischem Charakter. Diketone, wie Diacetyl und Benzil, reagiren anscheinend ebenfalls mit Diazomethan, desgleichen Methylphenylpyrazolon und sein Isonitrosoderivat, sowie Nitrosobenzol. Mit ungesättigten Verbindungen, insbesondere den ungesättigten Säuren bezw. deren Estern, in denen das Carbonyl den mehrfach gebundenen Kohlenstoffatomen zunächst steht, liefert das Diazomethan, ebenso leicht wie Diazoessigester, Condensationsproducte, wie z. B. mit Fumarsäureester, Aconitester, Benzoyloxymethylenessigester, $CH.O(COC_6H_5):CH.COOC_2H_5$, Carbäthoxyl-$\beta$-oxycrotonester, $C(CH_3)O(COOC_2H_5):CH.COOC_2H_5$. Cumarin wird indessen nicht oder nur schwierig angegriffen. Acetylendicarbonester giebt ein aus Alkohol in grofsen, glänzenden Prismen krystallisirendes Additionsproduct, das bei 70 bis 71° schmilzt und wahrscheinlich der Aether einer neuen Pyrazolorthodicarbonsäure ist. Aethylen, Stilben, Natriumformylessigester, Natriumacetessigester, Pr-2-Methylindol, Acetylen und Tolan scheinen dagegen nicht zu reagiren. Verbindungen, die mehrfache Kohlenstoff-Stickstoffbindungen enthalten, vereinigen sich mit Diazomethan; so liefert Phenylisocyanat ein öliges Product, Phenylsenföl dagegen eine aus Alkohol oder Aceton in silberglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, die bei 172,5° schmilzt und eine schwache Säure ist. Andere die C:N-Gruppe enthaltende Verbindungen, wie Benzalanilin, Benzalazin, blieben unverändert, desgleichen Benzonitril. Bei dem Phenylcarbylamin ist eine Reaction noch zweifelhaft. Die Azogruppe verhält sich indifferent. Azobenzol und Stickoxydul wurden nicht verändert. Stickoxyd gab dagegen eine geringe Menge eines festen Productes, das in Lösungsmitteln unlöslich ist, von Wasser zersetzt wird und die Edelmetallsalze reducirt. *Kb.*

H. v. Pechmann. Ueber Diazomethan[1]). Dritte Mittheilung. — Es werden die Beobachtungen mitgetheilt, welche bei der

[1]) Ber. 28, 1624—1628.

Methylirung einiger tautomeren Verbindungen mittelst *Diazomethan* (vgl. vorst. Ref.) gemacht wurden. *1-Pyridon* liefert nur den O-Aether,

$$C_5H_4N . OCH_3 \text{ (Pyridinring mit } OCH_3\text{ am C neben N)},$$

was zur Annahme berechtigt, daſs die Hydroxylformel des Pyridons die begünstigtere, und daſs dasselbe im freien Zustande nach dieser Formel zusammengesetzt ist, da die Reaction in der Kälte und in kurzer Zeit stattfindet. Dem *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*,

$$\begin{array}{c} N . C_6H_5 \\ OC \quad N \\ H_2C - C . CH_3 \end{array}$$

entsprechen nach Knorr[1]) die beiden desmotropen Formen:

$$\begin{array}{c} N . C_6H_5 \\ OC \quad NH \\ CH = C . CH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} N . C_6H_5 \\ HOC \quad N \\ HC - C . CH_3 . \end{array}$$

Es war anzunehmen, daſs bei der Einwirkung des Diazomethans der Methyläther der letzteren Form gebildet wird, da diese Phenolform den stärksten Säurecharakter besitzt und solche Körper in erster Linie mit Diazomethan reagiren. In der That war das Hauptproduct der Reaction der O-Aether,

$$\begin{array}{c} N . C_6H_5 \\ CH_3OC \quad N \\ HC - C . CH_3, \end{array}$$

als Nebenproduct entstand eine kleine Menge des N-Aethers (Antipyrin). Wegen des günstigen Verlaufes der Reaction kann wohl die Hydroxylform des Pyrazolons als die begünstigtere angesehen werden. *Acetessigester* entfärbt nach etwa 24 Stunden die ätherische Lösung des Diazomethans unter Bildung des O-Aethers, d. i. der *Methoxycrotonester*. Andere Producte konnten nicht isolirt werden. Der Ester ist isomer mit dem Encke'schen β-Methoxy-trans-crotonester[2]), siedet um 15° höher als letzterer, d. h. bei 187 bis 188° unter einem Druck von 725 mm, und wird als *β-Methoxy-cis-crotonester*,

$$\begin{array}{c} CH_3 . C . OCH_3 \\ \because \\ C_2H_5OOC . CH, \end{array}$$

---

[1]) Ber. 28, 706. — [2]) Ann. Chem. 256, 209; JB. f. 1890, S. 1568.

bezeichnet. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht jedoch daraus die *β-Methoxy-trans-crotonsäure* [1]). *Malonester* reagirt unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht mit Diazomethan. *Kb.*

E. Bamberger und Edm. Renauld. Eine neue Bildungsweise des Diazomethans [2]). — Die kürzlich von Bamberger (vgl. das Referat: Die Constitution der Isodiazohydrate) aufgefundene Reaction, welche ermöglicht, mittelst Hydroxylamin das Nitrosobenzol in sein Oxim, das Isodiazobenzol, überzuführen, kann auch auf das dem unbekannten Nitrosomethan analog constituirte *Dichlormethylamin* angewendet werden, wobei aber das primäre Reactionsproduct, das *Isodiazomethanhydrat*, freiwillig in *Diazomethan* und Wasser zerfällt:

$$CH_3.N.Cl_2 + H_2N.OH = 2HCl + CH_3.N:N.OH = H_2O + CH_2\langle\begin{matrix} N \\ \vdots \\ N \end{matrix}$$

Da nun die Darstellung des Dichlormethylamins durch Destillation von Methylaminchlorhydrat mit Chlorkalk keine Schwierigkeiten bereitet, so ist dieses Verfahren in allen den Fällen empfehlenswerth, wo es sich um eine leichte und rasche Bereitung von Diazomethan handelt. Die Ausbeute ist zwar nicht der Theorie entsprechend, beträgt aber aus 5 g Dichlormethylamin 0,38 g Diazomethan, d. h. 18 Proc. Das erhaltene Diazomethan ist nicht allein in seinen chemischen Wirkungen, sondern auch in denen auf den Organismus dem nach v. Pechmann's Methode [3]) dargestellten völlig analog. Bezüglich der Bedingungen, welche bei der Reaction sowohl zur Darstellung des Dichlormethylamins als auch zur Umwandlung des letzteren in Diazomethan eingehalten werden müssen, sei auf das Original verwiesen. *Kb.*

H. v. Pechmann. Ueber das Verhalten fetter Diazoverbindungen gegen schwefligsaure Alkalien [4]). — Gleich den aromatischen Diazoverbindungen vermögen auch die Diazoverbindungen der Fettreihe Alkalisulfit zu addiren: $COOC_2H_5.CHN_2 + K_2SO_3 + H_2O = COOC_2H_5.CH_2N_2SO_3K + KHO$. Die neuen Verbindungen sind farblos und demgemäſs als Salze eines am *Stickstoff sulfonirten Hydrazimethylencarbonesters*,

$$COOC_2H_5.CH\langle\begin{matrix} NH \\ \cdot \\ N.SO_3K, \end{matrix}$$

zu betrachten. Zur Darstellung dieses Salzes gieſst man Diazoessigester allmählich zu einer 20 bis 30° warmen Lösung der

---

[1]) Ann. Chem. 219, 335; JB. f. 1883, S. 1056. — [2]) Ber. 28, 1682—1685. — [3]) Vgl. vorst. Ref. — [4]) Ber. 28, 1847—1850.

äquivalenten Menge von neutralem Kaliumsulfit. Nachdem durch Umschütteln die Lösung des Esters bewirkt ist, erstarrt nach dem Abkühlen das Reactionsproduct zu einem Krystallbrei. Das nach dem Ansäuern mit Eisessig abgesaugte Sulfosalz kann aus wenig heifsem Wasser unter Zusatz von Alkohol umkrystallisirt werden. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmelzp. 174°. Bei längerem Kochen mit Wasser wird es in Glyoxylsäureester und Hydrazinsulfat gespalten:

$$COOC_2H_5.CH\langle{}^{NH}_{NSO_3K} + 3H_2O = COOC_2H_5.CHO + NH_2.NH_2.H_2SO_4 + KHO.$$

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen dieselben Spaltungsproducte. Uebergiefst man aber das Salz mit Schwefelsäure und läfst bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dann erhält man neben Hydrazinsulfat die Spaltungsproducte des Glyoxylsäureesters Formaldehyd, Kohlensäure und Alkohol. Durch Erwärmen mit Kalilauge wird der Ester zu dem *Dikaliumsalz der Sulfohydrazimethylencarbonsäure*,

$$COOK.CH\langle{}^{NH}_{NSO_3K},$$

verseift. Das Salz fällt auf Zusatz von Alkohol aus und kann aus wässerigem Alkohol in farblosen Prismen krystallisirt erhalten werden. Im Vacuum und beim Erwärmen auf 90 bis 100° zersetzt es sich. Bei der Spaltung mit Säuren entsteht Hydrazin. *Kb.*

H. v. Pechmann und Ph. Manck. Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium und über Diazomethandisulfonsäure[1]). — In freiem Zustande vereinigen sich schweflige Säure und Blausäure nicht, dagegen sehr leicht in Gegenwart von Alkalien. Das durch Addition von 2 Mol. Alkalibisulfit an 1 Mol. Blausäure entstehende Product entspricht der Formel $NH_2.CH.(SO_3K)_2$. *Primäres aminomethandisulfosaures Kalium*, $NH_2.CH.SO_3K.SO_3H$, diente wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser als Ausgangsmaterial zu dieser Untersuchung. Zur Darstellung trägt man Kaliumcyanid in Kaliumbisulfitlösung ein und erwärmt nun unter zeitweisem Neutralisiren der alkalisch werdenden Flüssigkeit so lange, bis die Flüssigkeit sauer bleibt. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure fällt alsdann aus der erkalteten Lösung das Sulfosalz als weifses Pulver aus. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in seine Componenten. Das *secundäre amino-*

[1]) Ber. 28, 2374—2383.

methandisulfonsaure Kalium wird am bequemsten durch Auflösen des primären Salzes in warmer, concentrirter Pottaschelösung und Krystallisirenlassen erhalten. Das in Wasser sehr leicht lösliche Salz läfst sich aus heifsem, schwach alkalischem Wasser umkrystallisiren und enthält 1 Mol. Krystallwasser. Beim längeren Kochen seiner Lösung zerfällt es in Ameisensäure, Ammoniak und Thiosulfat, beim Eindampfen zur Trockne auch in Rhodanat. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf das primäre Salz gelangt man zum *diazomethandisulfonsauren Kalium*,

$$(SO_3K)_2 . C\langle{}^{N}_{N}\!\!\!: H_2O,$$

das aus heifsem, schwach alkalischem Wasser in orangegelben Nadeln oder Prismen krystallisirt. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und wirkt auf Metallsalze reducirend ein. *Verhalten gegen Säuren.* Das Diazosalz wird beim Uebergiefsen mit Säuren unter lebhafter Stickstoffentwickelung zersetzt. Unter Anwendung von Jodwasserstoff wurde *Jodmethandisulfosäure* erhalten:

$$(SO_3K)_2 . C\langle{}^{N}_{N}\!\!\!: + HJ = (SO_3K)_2CHJ + N_2.$$

Durch Einwirkung von Jod auf die alkalische Lösung des Diazosalzes entsteht das *dijodmethandisulfonsaure Kalium*, welches aus kochendem Wasser in rechteckigen, glänzenden Blättchen krystallisirt, die am Licht gelblich werden. Metallsalze geben keine Fällungen, dagegen kochende Silbernitratlösung Jodsilber. Behandelt man die beiden jodhaltigen Salze mit Natriumamalgam, so läfst sich nach dem Neutralisiren mit Jodwasserstoff durch Alkohol das *Kaliumsalz* der *Methandisulfosäure* in langen Nadeln erhalten, aus dem mittelst Chlorbaryum das in Wasser schwer lösliche, in perlmutterglänzenden, rhombischen Tafeln krystallisirende *Baryumsalz* entsteht. *Verhalten gegen Sulfit.* In analoger Weise wie Diazoessigester vermag das diazomethansulfonsaure Kalium 1 Mol. Sulfit zu addiren unter Bildung des *sulfohydrazimethylendisulfosauren Kaliums.* Das beim gelinden Erwärmen des Diazosalzes mit neutralem Sulfit entstehende Product ist das *basische Salz*,

$$(SO_3K)_2 . C\langle{}^{NK}_{NSO_3K}\!\!\!\cdot \; . H_2O,$$

das in Wasser sehr leicht löslich ist und dessen Lösung durch Baryumchlorid gefällt wird. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entweichen Kohlensäure und schweflige Säure, während nach dem

Erkalten Hydrazinsulfat auskrystallisirt und nebenbei *Methanoltrisulfosäure* entsteht:

$$(SO_3K)_2.C\langle{}^{NH}_{NSO_3K} + 2H_2O = (SO_3K)_2CO + \begin{matrix}NH_2\\ \cdot \\ NH_2\end{matrix} + SO_4KH$$

$$.2(SO_3K)_2CO + H_2O = OH.C.(SO_3K)_3 + CO_2 + SO_3KH.$$

Uebersättigt man die concentrirte Lösung des basischen Salzes mit Eisessig, so krystallisirt in kleinen, glänzenden Prismen das *neutrale Salz*,

$$(SO_3K)_2C\langle{}^{NH}_{N.SO_3K}.1\tfrac{1}{2}H_2O,$$

aus, das sich in Wasser ebenfalls leicht löst und sich gegen Säuren wie das basische Salz verhält. Chlorbaryum veranlafst keine Fällung in der Lösung. *Verhalten gegen Wasser.* Bei der Zersetzung des Diazosalzes durch Wasser sollte entsprechend der Zersetzung des Diazomethans und des Diazoessigesters das methanoldisulfosaure Kalium entstehen, statt dessen konnten jedoch nur die Spaltungsproducte Ameisensäure, Sulfit und aufserdem *methanoltrisulfonsaures Kalium*, $(SO_3K)_3C.OH$, erhalten werden. Dieses Product wird am besten durch Erwärmen des Diazosalzes mit Bisulfitlösung dargestellt. Das *Kaliumsalz* ist schwer löslich. Das *Baryumsalz* fällt aus der Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von Chlorbaryum in glänzenden Krystallblättchen aus. *Kb.*

H. v. Pechmann in München. Verfahren zur Darstellung von Hydrazin. D. R.-P. Nr. 79 885 [1]). — Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium (2 Mol. und 1 Mol.) entstehen die secundären oder primären Alkalisalze einer im freien Zustande nicht existenzfähigen zweibasischen Säure, welche wahrscheinlich die Zusammensetzung $CH_2(SO_3H).NH(SO_3H)$ besitzt. Durch Einführung einer Nitrogruppe in das secundäre Kaliumsalz entsteht ein gelbes Salz von der vermuthlichen Zusammensetzung $CH_2(SO_3K.).N(NO)(SO_3K.)$. Durch Einwirkung reducirender Substanzen in alkalischer Lösung und nachheriges Kochen mit Säuren entstehen daraus Salze des Hydrazins, welche auskrystallisiren. Die Spaltung des Reductionsproductes geschieht durch Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so lange Schwefeldioxyd entweicht. *Smdt.*

Ed. Buchner. Ueber Quecksilberdiazoessigester [2]). — Die von Th. Curtius und dem Verfasser [3]) durch Einwirkung von

[1]) Patentbl. 16, 257. — [2]) Ber. 28, 215—221. — [3]) Ber. 19, 850; JB. f. 1886, S. 1795.

alkoholischer Salzsäure auf Gelatine und nachfolgende Diazotirung erhaltene Substanz, welche zunächst als Diazooxyacrylester angesehen wurde, hat sich bei näherer Untersuchung, insbesondere durch das Verhalten gegen Quecksilberoxyd, nicht als eine einheitliche Substanz erwiesen, sondern als ein Gemenge von Diazoessigester und Chlorpropionsäureester. Quecksilberoxyd löst sich darin ohne Gasentwickelung auf unter Bildung eines gut krystallisirten, bei 104° schmelzenden Körpers, der auch ebenso leicht aus Diazoessigester erhältlich ist und dessen Darstellung und Eigenschaften nun beschrieben werden. In durch Eiswasser gekühlten Diazoessigäthylester wird allmählich gelbes Quecksilberoxyd eingetragen. Nach einiger Zeit wird mit warmem Aether gelöst, filtrirt und der Aether rasch verdampft. Der *Quecksilberdiazoessigäthylester* scheidet sich als hell gelbgrünes Krystallmehl aus. Derselbe krystallisirt aus Aether in schwefelgelben, derben, klaren Krystallen, welche im directen Sonnenlichte unter Abscheidung von Quecksilber Zersetzung erleiden. Schmelzp. 104°. Der Ester verpufft bei kräftigem Hammerschlag und ist mit Wasserdämpfen flüchtig, wobei jedoch ein grofser Theil zerfällt. Behufs Stickstoffbestimmung wurde die Substanz am Kühler mit verdünnter Salzsäure gekocht und das Gas über Wasser aufgesammelt. In der rückständigen Flüssigkeit wurde das Quecksilber als Chlorür bestimmt. Krystallsystem: rhombisch. *Quecksilberdiazoessigmethylester* wurde analog dem Aethylester dargestellt. Derselbe ist in Aether schwerer löslich und schmilzt bei 123° unter geringer Zersetzung. Die beiden Ester entstehen nach folgender Gleichung: $2\,CHN_2.COOR + HgO = (CN_2.COOR)_2Hg + H_2O$. In den Diazoessigestern ist nach den Untersuchungen von Curtius das durch Metall ersetzbare Wasserstoffatom an Kohlenstoff gebunden, denn sowohl bei dem Ester als auch der Quecksilberverbindung wird beim Kochen mit verdünnten Säuren der gesammte Stickstoff als Gas abgeschieden, weshalb der Verbindung die Constitution

```
ROOC—C . Hg . C—COOR
     / \       / \
    N : N     N : N
```

zukommt. Schwefelwasserstoff fällt aus der ätherischen Lösung Quecksilbersulfid. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 125° tritt weitgehende Zersetzung ein. Unter dem Einflufs des Sonnenlichtes zerfällt die Quecksilberverbindung unter Abscheidung des Metalls. Durch verdünnte Säuren tritt schon in der Kälte völlige Zersetzung ein. In ätherischer Lösung werden 2 At. Jod ohne jegliche

sich das *Diazomethan* aus nitrosirten Acylderivaten des Methylamins, wie z. B. aus Nitrosomethylharnstoff, oder Nitrosomethylurethan und Nitrosomethylbenzamid. Zur Darstellung eignet sich jedoch am besten das Nitrosomethylurethan Klobbie's. Dieses Verfahren wird beschrieben. Die ätherische Lösung des Diazomethans ist bei einem Gehalt von 3 bis 5 Proc. gelb. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dasselbe ein gelbes Gas, welches sich jedoch durch Abkühlung mittelst einer Schneechlorcalciummischung verflüssigen läſst. Gegen Wasser und Säuren verhält sich das Diazomethan wie alle die fetten Diazoverbindungen; so werden anorganische und organische Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur in Methyläther verwandelt. $R.COOH + CH_2N_2 = R.COOCH_3 + N_2$. Blausäure geht in Acetonitril über. Während das Diazomethan Alkohol gegenüber relativ beständig ist, denn eine alkoholische Lösung bleibt selbst in der Wärme längere Zeit gelb, werden die Phenole schon bei gewöhnlicher Temperatur in Anisole mehr oder weniger leicht umgewandelt. Pikrinsäure liefert, vermuthlich unter vorübergehender Bildung des Pikrates, das Trinitroanisol. Gegen Basen verhält es sich wie Diazoessigester; so liefert p-Toluidin bei der Behandlung mit der ätherischen Diazolösung Methyltoluidin. Diese Eigenschaft des Diazomethans läſst es in hervorragender Weise zur Methylirung geeignet erscheinen, insbesondere in den Fällen, in denen andere Methoden ungenügende Resultate geben, oder wo Versuche im kleinsten Maſsstabe ausgeführt werden müssen. So gelingt es leicht, den neutralen *Phenylhydrazonmesoxaldimethylester*, $C_6H_5.NH.N:C(COOCH_3)_2$, darzustellen, wenn man den aus dem Silbersalz der Phenylhydrazonmesoxalsäure mittelst Jodmethyl erhältlichen sauren Methyläther in die ätherische Lösung des Diazomethans einträgt. Es tritt hierbei eine lebhafte Reaction ein und nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt eine gelbe Krystallmasse zurück, die aus Aether in groſsen Prismen, aus Aether-Ligroin oder verdünntem Alkohol in gelben, concentrischen Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 61 bis 62°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Dichromat violett gefärbt. Natronlauge löst den Aether mit gelber Farbe, Kohlensäure fällt ihn aus dieser Lösung wieder. In derselben Weise wurde der *β-Methylumbelliferonmethyläther*[1] und das *Methylphtalimid*[2] ohne Schwierigkeit erhalten. Durch Reduction mit Natriumamalgam und Alkohol wird die

[1] Ber. 16, 2124; JB. f. 1883, S. 1065. — [2] Ber. 17, 1173; JB. f. 1884, S. 1229.

ätherische Lösung des Diazomethans entfärbt unter Bildung von Methylhydrazin. Mit Benzochinon und ähnlichen Verbindungen verbindet sich das Diazomethan sehr leicht. Nach Vermischen der ätherischen Lösungen von Diazomethan und Benzochinon fällt ein gelber, mikrokrystallinischer, bald roth werdender Niederschlag, der jedoch im Exsiccator nach wenigen Minuten schon eine tiefgreifende Zersetzung erfährt. Dagegen sind die mit Nitrosophenol und Nitrosomethylanilin erhältlichen Verbindungen schön krystallisirte, gut charakterisirte rothe Körper von saurem bezw. basischem Charakter. Diketone, wie Diacetyl und Benzil, reagiren anscheinend ebenfalls mit Diazomethan, desgleichen Methylphenylpyrazolon und sein Isonitrosoderivat, sowie Nitrosobenzol. Mit ungesättigten Verbindungen, insbesondere den ungesättigten Säuren bezw. deren Estern, in denen das Carbonyl den mehrfach gebundenen Kohlenstoffatomen zunächst steht, liefert das Diazomethan, ebenso leicht wie Diazoessigester, Condensationsproducte, wie z. B. mit Fumarsäureester, Aconitester, Benzoyloxymethylenessigester, $CH.O(COC_6H_5):CH.COOC_2H_5$, Carbäthoxyl-$\beta$-oxycrotonester, $C(CH_3)O(COOC_2H_5):CH.COOC_2H_5$. Cumarin wird indessen nicht oder nur schwierig angegriffen. Acetylendicarbonester giebt ein aus Alkohol in grofsen, glänzenden Prismen krystallisirendes Additionsproduct, das bei 70 bis 71° schmilzt und wahrscheinlich der Aether einer neuen Pyrazolorthodicarbonsäure ist. Aethylen, Stilben, Natriumformylessigester, Natriumacetessigester, Pr-2-Methylindol, Acetylen und Tolan scheinen dagegen nicht zu reagiren. Verbindungen, die mehrfache Kohlenstoff-Stickstoffbindungen enthalten, vereinigen sich mit Diazomethan; so liefert Phenylisocyanat ein öliges Product, Phenylsenföl dagegen eine aus Alkohol oder Aceton in silberglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, die bei 172,5° schmilzt und eine schwache Säure ist. Andere die C:N-Gruppe enthaltende Verbindungen, wie Benzalanilin, Benzalazin, blieben unverändert, desgleichen Benzonitril. Bei dem Phenylcarbylamin ist eine Reaction noch zweifelhaft. Die Azogruppe verhält sich indifferent. Azobenzol und Stickoxydul wurden nicht verändert. Stickoxyd gab dagegen eine geringe Menge eines festen Productes, das in Lösungsmitteln unlöslich ist, von Wasser zersetzt wird und die Edelmetallsalze reducirt. *Kb.*

H. v. Pechmann. Ueber Diazomethan[1]). Dritte Mittheilung. — Es werden die Beobachtungen mitgetheilt, welche bei der

[1]) Ber. 28, 1624—1628.

druck oder im zugeschmolzenen Rohre, noch Erhitzen des Magnesium-Kupferpaares, das auf trockenem und nassem Wege dargestellt war, noch schliefslich die Verwendung von Magnesiumnatriumlegirung und Aethylacetat führten zum Ziele. In jedem Falle blieb als Rückstand nur mit organischen Substanzen verunreinigtes, in Wasser energisch, aber ohne Gasentwickelung lösliches Magnesiumjodid. Das so erhaltene Magnesiumjodid löst sich leicht in wasserfreiem Aether und krystallisirt daraus mit anscheinend 2 Mol. Krystalläther. Der Verfasser spricht die Ansicht aus, dafs dieser Körper von Löhr[1]) für Magnesiumäthyl gehalten worden ist, und dafs frühere Beobachtungen über Magnesiumäthyl auf die Verunreinigung des Magnesiums durch Zink zurückzuführen seien. Auch die Angaben von Cahours über Berylliumäthyl und die Verbindung $N(CH_3)_4J_2$ seien anzuzweifeln. Bei Erhitzung von Magnesium mit Zinkäthyl oder Quecksilberäthyl im zugeschmolzenen Rohre bleibt das Metall unverändert. *Btz.*

C. V. Schon. Ueber einen neuen Laboratoriumsapparat[2]). — *Zur Darstellung von Zinkalkylen* bringt man das Zinkkupferelement in eine tubulirte Retorte, deren Tubus einen Kugelrückflufskühler mit Quecksilberverschlufs trägt. Nach Beendigung der Reaction schliefst man an den Hals der Retorte einen Liebig'schen Kühler mit dreifach tubulirter Kugelvorlage. Der horizontale Tubus trägt den Kühler und im Inneren einen Ablauf desselben, der mit Hülfe eines durch den oberen Tubus gehenden Glasstabes gehoben oder gesenkt werden kann. Der nach unten gerichtete Tubus trägt eine Glasglocke, in deren Bodenplatte mit Korken in kreisförmiger Anordnung verschiedene Gefäfse mit ausgezogenem Hals zur Aufnahme des abdestillirten Zinkalkyls eingesetzt sind. Durch Drehen der Glasglocke bringt man die einzelnen Gefäfse unter die Abflufsöffnung der Vorlage und kann sie nach der Füllung mit einem Bunsenbrenner abschmelzen. Vor der Operation füllt man Kühler, Vorlage und Glaskugeln mit trockener Kohlensäure, die ebenfalls durch die Bodenplatte der Glasglocke eingeleitet wird. Während der Destillation bleibt die Kohlensäureentwickelung im Gange, so dafs dieselbe in einer Kohlensäureatmosphäre zu Ende geführt wird. *B.*

---

[1]) Ann. Chem. 261, 179; JB. f. 1890, S. 2008 f. — [2]) J. pr. Chem. [2] 51, 100—101.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

J. W. Brühl. Ueber das Benzolproblem [1]). — Verfasser wendet sich gegen V. Meyer und G. Heyl [2]), die aus der Beobachtung, dafs Triphenylessigsäure mit der Gruppirung C–C(–C)(–C)–C schwer, Triphenylacrylsäure mit der Gruppirung C–C(–)=C dagegen leicht mit Alkohol und Salzsäure sich esterificiren läfst, gefolgert haben, dafs in den schwer esterificirbaren biortho-substituirten Benzolcarbonsäuren und daher auch im Benzolkern selbst die erstere Gruppirung vorkomme, d. h. die Diagonalformel des Benzols die gröfsere Wahrscheinlichkeit habe. Er weist darauf hin, dafs den beiden Säuren das wichtigste Merkmal der Benzolverbindungen, die cyklische und symmetrische Structur fehlt und führt weiter aus, dafs die Aethylenbindungen in olefinischen Körpern nicht mit denen des Benzols verglichen werden können und einfache paraffinische Bindungen erheblich verschieden von etwaigen Diagonalbindungen seien. Dagegen spreche nicht nur das ganze chemische, sondern auch das thermodynamische Verhalten, wie letzteres von ihm bereits nachgewiesen sei [3]). Die leichtere Esterificirbarkeit der Triphenylacrylsäure erklärt sich dadurch, dafs, sterisch betrachtet, die drei Phenylgruppen bei ihr weit aus einander stehen, während sie bei der Triphenylessigsäure dicht um die Carboxylgruppe gedrängt sind. Ein ähnliches Verhalten zeigen bekanntlich auch Fumar- und Maleïnsäure. *Smdt.*

Victor Meyer. Bemerkungen zu der Abhandlung von Brühl: Ueber das Benzolproblem [4]). — Verfasser hebt hervor, dafs Brühl in seinen Untersuchungen über das Benzolproblem [5]) die Ansichten des Verfassers nur unvollständig und entstellt wiedergegeben hat. Des weiteren wird nachgewiesen, dafs Conrad und Brückner [6]) die ersten waren, die die Gesetzmäfsigkeit zwischen

---

[1]) Ber. 28, 2981—2986. — [2]) Daselbst, S. 2776—2798; dieser JB., S. 1712 ff. — [3]) J. pr. Chem. [2] 49, 201; JB. f. 1894, S. 1253 f. — [4]) Ber. 28, 3195—3196. — [5]) Daselbst, S. 2981; vgl. das vorangehende Referat. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. 7, 290; JB. f. 1891, S. 64 f.

Esterbildung und deren Verseifung in Bezug auf die Geschwindigkeit dieser Reactionen klar aussprachen. Brühl's Arbeit über den gleichen Gegenstand wurde ein Jahr später veröffentlicht. *Mr.*

W. Vaubel. Der Benzolkern [1]). — Der Verfasser vergleicht die Wasserlöslichkeit einiger o-, m- und p-Substitutionsproducte des Benzols mit einander und findet die Löslichkeitsverhältnisse im Einklang stehend mit der von ihm vertheidigten Benzolconfiguration. Dasselbe gilt für einige Beobachtungen bei der Acylirung aromatischer Amidosulfosäuren. *Dd.*

W. Vaubel. Ueber die Wasserlöslichkeit einiger Substitutionsproducte des Benzols [2]). — An eine Zusammenstellung von Löslichkeitsangaben zahlreicher Benzolderivate werden vergleichende Bemerkungen angeknüpft, die sich zum Theil auf die Verwerthbarkeit der Ergebnisse für die Benzolconfiguration des Verfassers beziehen. *Dd.*

W. Vaubel. Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom. IV. [3]). — Der Verfasser bespricht die Orientirungsregeln, die für den Eintritt von Brom in aromatische Verbindungen gelten. *Dd.*

W. Vaubel. Der Benzolkern. V. [4]). — Der Verfasser erörtert die bekannten Verschiedenheiten der o- und p-Derivate gegenüber den m-Verbindungen, speciell bei einer Reihe von Nitrokörpern, unter Zugrundelegung der von ihm befürworteten Benzolconfiguration. *Dd.*

W. Marckwald. Die Constitution der Ringsysteme [5]). — Der Verfasser verweist in einer Discussion über die Constitution der Ringsysteme auf seine an anderer Stelle [6]) auf experimenteller Grundlage entwickelten Ansichten über diese Frage. *Dd.*

J. Walter. Einige Oxydationsversuche durch theilweise Verbrennung [7]). — Der Verfasser liefs einen mit Dämpfen aromatischer Substanzen beladenen Luftstrom glühende Kupferspiralen enthaltende Rohre passiren, um eine partielle Verbrennung, analog dem technischen Formaldehydprocefs, zu erzielen. Er erhielt indefs im Wesentlichen nur die Producte der pyrogenen Umwandlung; aus Toluol entstanden 3 bis 5,7 Proc. Benzaldehyd. *Dd.*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 51, 444—447; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1255. — [2]) J. pr. Chem. [2] 52, 72—75. — [3]) Daselbst, S. 417—423; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1256. — [4]) J. pr. Chem. [2] 52, 548—555. — [5]) Ber. 28, 114—116. — [6]) Vgl. Ann. Chem. 279, 1; JB. f. 1894, S. 2083. — [7]) J. pr. Chem. [2] 51, 107—111.

G. Wendt. Zur quantitativen Bestimmung von Condensationsproducten [1]). — Die Mittheilung enthält Belegversuche für das D. R.-P. Nr. 75455, die den Condensationswerth verschiedener Condensationsmittel mit und ohne Zusätze von Sand und Kieselguhr betreffen. *Dd.*

W. Ogloblin. Die Bleichung der auf Baumwolle fixirten Pigmente [2]). — Verfasser untersuchte die Wirkung des Sonnenlichts, des Luftsauerstoffs und der Feuchtigkeit auf die Bleichung verschiedener organischer und anorganischer Farben, die auf Baumwollstoffen fixirt waren. Die stärkste Bleichung gab die gleichzeitige Einwirkung aller drei Factoren. Wurde aber der Luftsauerstoff oder Luftsauerstoff und Feuchtigkeit ausgeschlossen, so waren die Wirkungen je nach den Pigmenten verschieden. Starke Wirkung der beiden Factoren liefs sich auf Fuchsin, Methylenblau, Cörulein, Indigo und andere — von den organischen — und auf Zinnober — von den anorganischen — Farben beobachten, während andere Pigmente, wie das Bleichromat, Ultramarin, rother und brauner Alizarinlack und schwarze Anilinfarbe keine grofsen Unterschiede im Ausbleichen bei verschiedenen Bedingungen aufwiesen. Die letzteren Farben sind überhaupt lichtbeständiger. Der Stärke der Wirkung nach wäre zuerst das Sonnenlicht, dann der Sauerstoff und schliefslich die Feuchtigkeit zu setzen. — Um die Wirkung der verschiedenen Lichtstrahlen auf die Ausbleichung zu untersuchen, benutzte Verfasser verschieden gefärbte Gläser. Alle Spectralfarben wirkten bleichend, nur mit verschiedener Stärke. Die stärkste Wirkung kommt (fast ausnahmslos) dem blauen Strahl zu, die schwächste dem rothen. Auf ein schwarzes Pigment wirken die Strahlen in folgender zunehmender Stärke: roth, violett, grün, gelb und blau. Die mit anderen Farben fixirten Pigmente liefsen im Allgemeinen diese Reihenfolge bestehen, doch trat in vielen Fällen eine andere Ordnung ein, indem der Complementärfarbe des Pigments eine vorzüglich starke bleichende Wirkung zukam. So üben z. B. auf die rothe Alizarinfarbe die grünen Strahlen, auf das Indigoblau die gelben Strahlen die stärkste bleichende Wirkung aus. *Tit.*

A. P. Laurie. Die Haltbarkeit von aus Theerproducten hergestellten Farben [3]). — Verschiedene Farblacke wurden mit Wasser und arabischem Gummi in stets gleicher Verdünnung zu einem

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 51, 344—346. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 80—96; vgl. über frühere Versuche des Verfassers JB. f. 1894, S. 1256f. — [3]) Chem. Soç. Ind. J. 14, 221—223.

Brei angerührt, der auf Papierstreifen neben einander in ein- bis fünffacher Lage aufgestrichen wurde. Ein Stück des Papierstreifens wurde an einem nach Norden gelegenen Fenster der Einwirkung des Tageslichtes ausgesetzt. Die dadurch bedingten Entfärbungen wurden von Zeit zu Zeit durch Vergleich mit dem im Dunkeln aufbewahrten Stück des Papierstreifens festgestellt. Die Ergebnisse sind in einer Curventafel und in Tabellen wiedergegeben. Alizarin und seine Derivate, sowie Galloflavin liefern sehr beständige Lacke; diesen am nächsten kommen einige Eosin-, Naphtalinfarben-, Scharlach- und Erythrenlacke. Es folgt dann Carmoisinlack und Säuregrün. Zu den sehr wenig beständigen Farben sind zu rechnen Methylenblau, Methylviolett, Brillantgrün und gewisse Eosinlacke. Zum Vergleich ist eine Versuchsreihe mit Carmoisinlack herangezogen worden. Um festzustellen, welchen Einfluſs auf die Haltbarkeit die Art der Zubereitung der Lacke ausübt, wurde Brillantgrün mit Gerbsäure auf Silicatweiſs, Baryumsulfat und Baryumchromat gefällt. In allen Fällen entfärbten sich die Anstriche in gleicher Stärke. Einen gröſseren Einfluſs übt der Umstand aus, wie der Farbstoff über den Farbkörper vertheilt ist. Eine Fällung von 2 g Brillantgrün auf 100 g Baryumsulfat erwies sich z. B. als weniger beständig, als eine Fällung der gleichen Menge Farbstoff auf 50 g Baryumsulfat, die nach der Herstellung des Productes mit weiteren 50 g Baryumsulfat gemischt wurden. *Smdt.*

A. Fock. Krystallographisch-chemische Untersuchungen. 15. Reihe[1]). — Der Verfasser giebt eine genaue krystallographische Untersuchung der folgenden Präparate: *β-Methylnaphtalin:* monoklin; 1,3040 : 1 : ? und $ac = 76^{0} 44'$. *Diäthyl-m-amidophenol:* rhombisch; 0,9174 : 1 : 1,0175. *Trimethylbernsteinsäure:* rhombisch; 0,8297 : 1 : 0,06585. *Monoäthylcamphoronsäureester:* monoklin; 1,7838 : 1 : 1,0180 und $ac = 78^{0} 24'$. *Dimethylpyrazinchlormethylat, Platindoppelsalz:* monoklin; 1,8909 : 1 : 1,4801 und $ac = 84^{0} 2'$. *Diäthylpiperazin, Platindoppelsalz:* monoklin; 1,2059 : 1 : 0,6311 und $ac = 82^{0} 40'$. *Dimethylpiperazin, Chloraurat:* triklin; 0,76127 : 1 : 1,0523, $bc = 78^{0} 45'$, $ac = 123^{0} 26'$, $ab = 108^{0} 44{,}5'$. *Dimethylpiperazin, Quecksilberdoppelsalz:* monoklin, hemimorph; 1,6714 : 1 : 2,4200, $ac = 64^{0} 9'$. *Homoconiin, Jodcadmiumdoppelsalz:* monoklin; 1,5638 : 1 : 1,7553, $ac = 77^{0} 50'$. *2-Methylpyrazin-5-carbonsäure:* rhombisch; 0,75127 : 1 : 1,1490. *Dd.*

J. Beckenkamp. Krystallographische Untersuchung einiger

[1]) Zeitschr. Kryst. 23, 215—226; Chem. Centr. 66, II, 591.

organischer Substanzen. II. Reihe [1]). — Die Untersuchung bezieht sich auf folgende Substanzen: *Phenylacridin:* monoklin; *salpetersaures Jodosobenzol*: monoklin; *Guajacol:* hexagonal; *1-4-Diacetamido-2-6-dibrombenzol:* rhombisch; *Acetylparanitrophenol*: rhombisch; *Acetyl-o-dibrom-p-nitranilin:* monoklin; *m-Nitro-m-xylolazoimid:* monoklin. *Dd.*

E. Artini. Ueber die Krystallform einiger neuer organischer Verbindungen [2]). — *p-Dibromcuminsäure*, Schmelzp. 149°, wird aus Aetheralkohol monoklin, 1,2712 : 1 : 0,3653, $ac = 83° 34'$, erhalten. *p-Propenyl-p-dibrombenzoësäure*, $C_6H_2 . C_3H_5 . Br . Br . COOH$ (4 : 5 : 2 : 1), Schmelzp. 149°, bildet aus gleichem Lösungsmittel monokline Krystalle: 1,3134 : 1 : 0,3706, $ac = 86° 2'$. Beide Verbindungen prismatisch nach (001). *Triphenyltetrahydropyrazin* (I) schmilzt bei 130 bis 131° und bildet rhombische Krystalle: 0,7657 : 1 : 1,8624. Nach (001) gut spaltbar. Sowohl die Krystalle als auch die Lösungen fluoresciren.

```
              N . C6H5                          N—C6H4 . CH3
          HC/    \CH2                       HC/    \CH2
I.          ||     |               II.        ||     |
   C6H5—C\     /CH2                 C6H5—C\     /CH2
              N—C6H5                            N . C6H4 . CH3
```

Phenyldi-p-tolyltetrahydropyrazin ist monoklin: 0,9283 : 1 : 2,0542, $ac = 73° 22'$. Alle Krystalle sind Zwillinge nach (001) und bilden Prismen nach (100). Krystalle und Lösungen fluoresciren. *Mr.*

W. J. Pope. Ueber die Krystallform einiger organischer Verbindungen [3]). — Es werden über folgende Verbindungen nähere krystallographische Angaben gemacht: 1. *m-Chlor-p-acettoluidid:* triklin; 0,9391 : 1 : 0,6438, $bc = 89° 23'$, ac 104° 43', ab 107° 54'. 2. *Kalium-m-chlortoluolsulfonat:* monoklin; ? : 1 : 0,8805, ac 81° 22'; das entsprechende *Natriumsalz* ist ebenfalls monoklin 2,0786 : 1 : 0,8936 $ac = 59° 8'$. 3. *Bromacetyl-o-xylol:* monoklin; 0,957 : 1 : 0461, ac 83° 21'. 4. *Octoacetylmaltose:* orthorhombische Prismen. *Dd.*

E. A. Wülfing. Krystallographische und optische Untersuchungen einiger organischer Verbindungen [4]). — 1. *Bornylmethylenäther*, $(C_{10}H_{17}O)_2CH_2$, rhombisch; $0,9134 \mp 0,0003 : 1 : 0,565 \pm 0,001$. 2. *Pikrinsäure*: rhombisch, hemimorph; 1,0322 : 1 : 1,0503. 3. *Tri-*

[1]) Zeitschr. Kryst. 23, 572—576; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 712. — [2]) Giorn. di Min. Crist. e Petr. d. Sansoni 3, 238; Zeitschr. Kryst. 24, 301; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 754—755. — [3]) Zeitschr. Kryst. 25, 450—453; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 415. — [4]) Zeitschr. Kryst. 25, 454—466; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 416.

phenylcarbinolmethyläther: triklin; der *Aethyl-*, *Propyl-*, *Isobutyl-*, *Phenyl* und *Benzyläther* sind monoklin. 4. *Diäthyl-m-amidophenol*: rhombisch; 0,9190 : 1 : 1,0060. 5. *Diäthyl-m-amidophenolcarbonat*: monoklin. 6. *Benzyldimethyl-m-amidophenol*: monoklin; 1,7568 : 1 : 1,4204 *ac* 70° 12'. *Dd.*

Kohlenwasserstoffe.

W. Markownikoff. Ueber das Vorkommen des Hexanaphtens in kaukasischer Naphta [1]). — Das früher beschriebene *Hexanaphten (Hexamethylen)* und *Hexahydrobenzol* waren nicht einheitlich. Trotz wiederholter Versuche gelang es nicht, aus dem Benzin oder Gasolin verschiedener russischer Naphtaquellen einen Kohlenwasserstoff C_6H_{12} vom Siedep. 69 bis 71° darzustellen. Da nun Baeyer [2]) den Siedepunkt des *synthetischen Hexamethylens* zu 79° angab, so wurde zu weiteren Versuchen ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen benutzt, welches bei 78 bis 80° siedete und das spec. Gew. $d_{15^0}^{15^0} = 0{,}756$ zeigte. Es wurde nach der Methode von Konowaloff [3]) nitrirt und das Nitroproduct durch Lösen in Kalilauge von den Beimischungen (etwa 10 Proc.) befreit. Das aus der Lauge wieder abgeschiedene Product zeigte den Siedep. 197 bis 200° und gab bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ein *Amin* vom Siedep. 132 bis 134°, während Baeyer für das *Hexamethylenamin* den Siedep. 133 bis 134° angab. Das *Chlorhydrat* schmolz bei 204°, war in Alkohol und Wasser leicht löslich und gab mit Goldchlorid ein *Doppelsalz*, welches aus Wasser in goldgelben Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten wurde. Aus Vorstehendem wurde geschlossen, dafs das Ausgangsmaterial in der Hauptsache aus *Hexanaphten* bezw. *Hexamethylen* bestehe. *Fa.*

W. Markownikoff und M. Konowaloff. Untersuchungen über die Isomeren des Hexanaphtens [Cyklohexans [4])]. — Es gelang nunmehr doch [5]), aus Naphta einen *Kohlenwasserstoff* C_6H_{12} vom ungefähren Siedep. 70° zu erhalten. Er zeigte bei 15° das spec. Gew. 0,710. Von seinem *Nitroproduct* war nur etwa ein Drittel in Aetzkali löslich. Der unlösliche Antheil siedete bei 179 bis 181° und die Verbrennungsresultate stimmten auf die

[1]) Ber. 28, 577—578. — [2]) JB. f. 1894, S. 1252. — [3]) JB. f. 1893, S. 638; f. 1894, S. 1279. — [4]) Ber. 28, 1234—1237. — [5]) Vgl. das vorangehende Referat.

Formel $C_6H_{11}NO_2$. Der Körper zeigte das spec. Gew. $d\frac{20}{0} = 1{,}0011$ und erstarrte bei — 15° noch nicht. Er unterscheidet sich also scharf vom Nitrodiisopropyl [1]). Bei der Reduction lieferte er ein *Amin* vom constanten Siedep. 114° und dem spec. Gew. $d\frac{0}{0} = 0{,}8367$, $d\frac{20}{0} = 0{,}8197$. Das *Chlorhydrat* krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln, die unter Zersetzung bei 228° schmelzen. Das *Chloroplatinat* bildet schöne orangegelbe, stark lichtbrechende Octaëder und Tetraëder, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das *Chloroaurat* krystallisirt in langen, feinen, orangerothen Nadeln. Durch Chlor wird der Kohlenwasserstoff schon im Dunkeln angegriffen und giebt dabei unter Anderem ein *Chlorid* von der Zusammensetzung $C_6H_{11}Cl$. Er ist demnach wahrscheinlich identisch mit dem *Methylpentamethylen* von Freer und Perkin [2]). *Fa.*

N. Zelinsky. Zur Kenntnifs des Hexamethylens [3]). — Je nachdem das *Hexamethylenjodid* bei gewöhnlicher Temperatur (I) in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure [4]), oder durch Erwärmen (II) mit Jodwasserstoffsäure im Einschlufsrohr auf 220° reducirt wurde, entstanden zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe mit folgenden Constanten:

	I.	II.
Siedepunkt	81 bis 82° bei 740 mm [5])	77 bis 78° bei 753 mm
Spec. Gew. $d\frac{20^0}{4^0}$	0,7764	0,7629
Brechungsindex $n\frac{20^0}{Na}$	1,4258	1,4185
Molekularrefraction [6])	27,71	27,75

Beide Kohlenwasserstoffe reagiren weder mit Salpetersäure, noch mit Schwefelsäure, werden aber durch Salpeterschwefelsäure gelöst. Mit Brom reagiren beide lebhaft, doch konnte ein aromatisches Bromproduct nicht isolirt werden. Vermuthlich besteht der Kohlenwasserstoff I aus *Hexamethylen*, II aus *Hexamethylen* und *Hexahydrobenzol* [7]). Der von Markownikoff [8]) untersuchte Kohlenwasserstoff dürfte nicht einheitlich gewesen sein. Die Reduction

[1]) Vgl. Konowaloff, JB. f. 1893, S. 638; f. 1894, S. 1279. — [2]) JB. f. 1888, S. 873 ff. — [3]) Ber. 28, 1022—1025. — [4]) Baeyer (JB. f. 1894, S. 1252) hatte Zinkstaub und Essigsäure angewendet. — [5]) Benzol siedete unter denselben Bedingungen bei 80 bis 80,5°, Baeyer hatte für sein Hexamethylen 79 bis 79,5° angegeben. — [6]) Die gefundenen Zahlen stimmen mit den von Brühl (JB. f. 1894, S. 1253) berechneten gut überein. — [7]) Vgl. Kishner, JB. f. 1893, S. 1017. — [8]) Vgl. die vorangehenden Referate.

des Hexamethylenjodids mit Jodwasserstoffsäure ergab neben dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff (II) hochsiedende Condensationsproducte des Hexamethylens, welche in Geruch und Consistenz an die hochsiedenden Naphtafractionen erinnerten. *Fa.*

N. Zelinsky. Versuch einer Synthese von Naphtenen [1]. — Die vom Verfasser früher [2] beschriebene symmetrische Dimethylpimelinsäure,

$$\begin{array}{l} CH_3CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH-CH_3 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; | \\ \quad COOH \qquad\qquad\quad\;\; COOH \end{array}$$

lieferte bei der Kalksalzdestillation das entsprechende cyklische Keton, *Dimethylketohexamethylen* (Siedep. 173 bis 174°), dessen *Oxim* bei 104 bis 105° schmilzt. Es läfst sich über den *Alkohol* (Siedep. 174,5°) und das aus letzterem mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in der Kälte entstehende Jodid in einen *Kohlenwasserstoff*, C_8H_{16}, überführen, der alle Eigenschaften eines Naphtens aufweist und deshalb als *1-3-Dimethylhexamethylen* angesprochen wird. Der Kohlenwasserstoff siedet bei 119,5° und hat das spec. Gew. $d\frac{19}{4} = 0{,}7688$. Salpeterschwefelsäure verwandelt ihn in ein Nitroproduct vom Schmelzp. 175° (Trinitrometaxylol?), Brom und Aluminiumbromid in ein bei 241° schmelzendes Bromderivat (Tetrabrommetaxylol?). *Dd.*

N. Zelinsky und W. Rudewitsch. Synthetische Versuche in der Hexamethylenreihe [3]. — Die Verfasser gelangten durch folgende Stufenfolge von Reactionen zu dem *1-3-Diäthylcyklohexan*: 1. Diäthylpimelinsäure, aus Trimethylenbromid und α-Cyanbuttersäureester dargestellt, liefert bei der Kalksalzdestillation das cyklische, bei 205 bis 207° siedende *Keton*, $C_{10}H_{18}O$. 2. Reduction verwandelt das Keton in ein Gemisch der beiden stereoisomeren *Alkohole*, von denen der eine bei 77 bis 78° schmilzt, während der zweite ölig ist. 3. Beide Alkohole gehen beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,96) in das *Jodid* über, das mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung reducirt als Hauptproduct den bei 169 bis 171° siedenden Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, das *1-3-Diäthylcyklohexan*, liefert. Spec. Gew. $\frac{22^0}{4^0} = 0{,}7957$. *Dd.*

W. Markownikoff. Einige Derivate des Heptamethylens und ihre thermischen Eigenschaften [4]. — Verfasser beschreibt

---

[1] Ber. 28, 780—783. — [2] Ber. 24, 4004; JB. f. 1891, S. 1778 ff. — [3] Ber. 28, 1341—1344. — [4] J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 285—293; vgl. auch JB. f. 1893, S. 832; f. 1894, S. 1080.

die von ihm bei der Reduction des Suberons mit Natrium erhaltenen Producte — einen Alkohol und ein Pinakon. Um die gröfsten Ausbeuten an *Suberylalkohol* zu erhalten, löst man das Suberon in gleichen Mengen von Alkohol und Aether und mischt mit 50proc. Pottaschelösung. Die beste Ausbeute an dem Pinakon erhält man, wenn man die Reduction in ätherischer Lösung ausführt. Dem gefundenen *Suberon-Pinacon* schreibt Verfasser die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array}\!\!>COH.COH<\!\!\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array}$$

zu. Aus heifser Benzinlösung krystallisirt dasselbe in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 75 bis 76°. Durch Schmelzen entsteht daraus eine andere Modification vom Schmelzp. 79 bis 80°. — Verfasser beschreibt einen neuen Kohlenwasserstoff, C_7H_{10}. Derselbe wurde durch Ueberführung des Suberylens, C_7H_{12}, in sein Bromid, $C_7H_{12}Br_2$, und durch Einwirkung von festem Kali auf dieses Product erhalten. Er kann auch aus dem Chlorid, $C_7H_{12}Cl_2$, welches durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Suberon erhalten war, durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge dargestellt werden. Dieser Kohlenwasserstoff — das *Heptamethylenterpen* oder Cykloheptanterpen — ist eine farblose Flüssigkeit mit starkem terpentinartigem Geruch vom Siedep. 120 bis 121°. Es bildet ein flüssiges Bromid und Jodid. Natrium löst sich darin leicht auf unter Bildung von dunkelgrauem Pulver. Seine Structurformel ergiebt sich daraus als

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH \\ | \\ CH_2-CH_2-CH \end{array}\!\!\gg C.$$

Verfasser theilt die thermischen Daten, die F. Stohmann in Leipzig bei Verbrennung einiger Heptamethylenderivate erhalten hat, mit. Dieselben fallen alle etwas höher als die für den Hexamethylenring berechneten aus, woraus sich ein gröfserer Energiegehalt im Heptamethylenring ergiebt. Dies könnte die Ursache davon sein, dafs bei pyrogenetischen Reactionen niemals gröfsere Kohlenstoffringe als von 7 C entstehen. *Tit.*

A. Andreocci. Ueber Octohydro-p-dimethyläthylnaphtalin [1]). — Bei der Reduction des Santonins mit Zinn und Salzsäure entsteht neben der *santonigen Säure* $C_{15}H_{20}O_3$ ein *Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung* $C_{14}H_{24}$ (Siedep. 247 bis 248°), der wahrscheinlich aus der primär gebildeten santonigen Säure durch

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 431—435.

Abspaltung von Wasser und Kohlensäure hervorgeht. Nimmt man im Santonin einen Abkömmling des hydrirten Naphtalinkernes an, so ist der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{24}$ auf Grund seiner Bildungsweise

$$\underset{\text{santonige Säure}}{C_{10}H_8(CH_3)_2(OH)CH<^{COOH}_{CH_3}} + 3H_2 = H_2O + CO_2 + \underset{\text{Kohlenwasserstoff}}{C_{10}H_{12}(CH_3)_2C_2H_5}$$

wahrscheinlich als *Octohydro-p-dimethyläthylnaphtalin* anzusprechen.
Dd.

Eugen Bamberger und W. Lodter. Studien über alicyklische Naphtalinderivate [1]). — I. Die Verfasser veröffentlichen in dieser Abhandlung die experimentellen Einzelheiten ihrer im Auszug schon früher [2]) mitgetheilten bemerkenswerthen Studien über die Hydrirung des Naphtalins. Aus denselben sei Folgendes hervorgehoben: Die Darstellung des *Dihydronaphtalins* mittelst Natrium und Alkohol liefert in guter Ausbeute ein ohne weitere Reinigung verwendbares Präparat. Seine Constitution ergiebt sich aus der Oxydation zur *Orthophenylendiessigsäure*: man verwandelt das Dihydrür durch Anlagerung von Brom in das Dibromid und letzteres durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Pottaschelösung in das *Tetrahydronaphtylenglykol* (Schmelzp. 135°). Die Oxydation des Glycols mit Bichromat und Schwefelsäure liefert ein Gemisch von Orthophenylendiessigsäure und Homophtalsäure, von denen die Hauptmenge der ersteren der Reactionsflüssigkeit direct durch viel Aether entzogen wird. Läfst man das Naphtalindihydrür mit überschüssiger Unterchlorigsäurelösung (aus Chlorkalk und Borsäure) 24 Stunden lang unter häufigem Umschütteln im Dunkeln stehen, so geht es in eine schwer lösliche krystallinische Masse, das *Tetrahydronaphtylenchlorhydrin* (Nadeln vom Schmelzp. 117,5°) über, das der Ausgangspunkt der weiteren Untersuchung ist. Alkalien verwandeln es in das *Tetrahydronaphtylenoxyd*, ein Analogon des Aethylenoxyds, das sich unter der Einwirkung des Alkalis indefs zum Theil weiter verändert, so dafs sich aufserdem *Dihydro-β-naphtol*, *Tetrahydronaphtylenglycol*, *Tetrahydronaphtylenmetaglycol*, *Ketotetrahydronaphtalin*, *Naphtalin* und *β-Naphtol* nach beendeter Reaction vorfinden. Das Oxyd (Schmelzp. 43,5°, Siedep. 257 bis 259°) zeigt die typischen Aethylenoxydadditionen: Anlagerung von Wasser, von Bromwasserstoff, von Aminbasen. Erhitzt man es (oder statt seiner das Chlorhydrin) kurze Zeit mit alkoholischem Kali, so lagert es sich zu dem *Dihydro-β-naphtol* um:

---

[1]) Ann. Chem. 288, 74—133. — [2]) JB. f. 1891, S. 781; f. 1893, S. 1037.

H_2 — H_2 HON

O →

H_2

Tetrahydronaphtylenoxyd *Dihydronaphtol.*

Dasselbe siedet unter 28 mm Druck bei 164°, hat den Charakter eines alicyklischen ungesättigten Alkohols und ist durch den aufserordentlich leicht durch Mineralsäuren schon in der Kälte erfolgenden Uebergang in Naphtalin gekennzeichnet. Oxydation mit Soda-Permanganatlösung liefert neben geringen Mengen einer wahrscheinlich als *Tetrahydronaphtylenmetaglycol* (Schmelzp. 49°) aufzufassenden Substanz von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}(OH)_2$ eine *Lactonsäure*, $C_{10}H_8O_4$, die sich als identisch erwies mit dem Reductionsproduct der Isocumarincarbonsäure:

CO — CO

O → O

C—COOH — CH—COOH

CH — CH_2

Isocumarincarbonsäure ⟶ Dihydroisocumarincarbonsäure.

Für die Umlagerung des Aethylenoxyds in Acetaldehyd fanden die Verfasser ein Analogon in der Ueberführung des Tetrahydronaphtylenchlorhydrins in *Monoketotetrahydronaphtalin:*

CH_2 — CH_2 — CH_2

CHC_2 → O → CO

CHOH — CH_2

CH_2 — CH_2 — CH_2

Chlorhydrin — Oxyd — Keton.

Zur Ausführung dieser Reaction wird das Chlorhydrin mit dem zwei- bis zweieinhalbfachen Gewicht Chinolin im Oelbade erhitzt; bei ca. 225° beginnt ein Sieden der braungelben Lösung, das 8 bis 12 Minuten andauert. Das Keton wird schliefslich durch Wasserdampfdestillation und durch die Bisulfitverbindung gereinigt. Krystallmasse vom Schmelzp. 18°, Siedep. 138° bei 16 mm Druck. Unter Atmosphärendruck destillirt, spaltet es Wasser ab und verwandelt sich in Naphtalin. — II. Ueber alicyklische Alkine und Alkeïne. Die Additionsfähigkeit des Tetrahydronaphtylenoxyds gegenüber Aminbasen gestattet die Darstellung einer grofsen Zahl von Alkoholbasen. Von diesen wurden die folgenden näher untersucht. *Dimethyltetrahydronaphtylalkin*, aus dem Oxyd und Dimethylaminlösung durch Erhitzen auf 130 bis 140° dargestellt:

CH_2
$CH—N(CH_3)_2$
$CHOH$
CH_2

Die von Harzen befreite Base wird mit Aether gesammelt, sie siedet unter 27 mm bei 183°, bildet schön krystallisirte Salze, ein Jodmethylat vom Schmelzp. 201°. *Diäthyltetrahydronaphtylalkin*, Siedep. 202° bei 38 mm. Jodmethylat, Schmelzp. 151,5°. *Piperidyltetrahydronaphtylalkin* schmilzt bei 46 bis 48°. Aethylendiamin reagirt mit dem Oxyd unter vorwiegender Bildung der di-secundären *Base* $C_2H_4(NHC_{10}H_{11}O)_2$; sie bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 201°. Complicirter gestaltet sich die Reaction mit Ammoniak wegen der gleichzeitigen Bildung der primären, secundären und tertiären Base. Nur die secundäre Base, das *Di-β-oxytetrahydronaphtylamin*,

CH_2 NH CH_2
CHOH OHHC
CH_2 CH_2

wurde in reiner Form isolirt. Schmelzp. 165 bis 166°. Die primäre *Base* $C_{10}H_{10}<^{NH_2}_{OH}$ kann aus dem Chlorhydrin und Phtalimidkalium erhalten werden. Sie bildet ein in Wasser ziemlich leicht lösliches, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel. Trimethylamin vereinigt sich mit dem Chlorhydrin beim Erhitzen auf 120° zu dem *Trimethyl-β-oxytetrahydronaphtylammoniumchlorid*, das ein Analogon des aliphatischen Cholinsalzes ist. Silberoxyd setzt daraus die stark kaustische, zerfliefsliche Ammoniumbase, das Cholin der Naphtalinreihe, in Freiheit. *Dd.*

Fr. Heusler. Beiträge zur Chemie des Braunkohlentheers [1]). [II. Abhandlung [2]).] — Nach der Beendigung seiner Arbeiten über die Zusammensetzung der niedrig (unter 180°) siedenden Fraction des Braunkohlentheer-Vorlaufs giebt der Verfasser folgendes Bild über die unter 180° siedenden Theeröle. Dieselben bestehen:

1. aus *Paraffinen*, an Menge zunehmend mit steigendem Siedepunkt,
2. aus *Naphtenen*, in geringer Menge vorhanden,
3. aus *aromatischen Kohlenwasserstoffen*, an Menge abnehmend mit steigendem Siedepunkt,

---

[1]) Ber. 28, 488—498. — [2]) I. Abhandlung siehe JB. f. 1892, S. 995.

4. aus *Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe*,
5. aus *Thiophenen*,
6. aus Ketonen, } in sehr geringer Menge vorhanden.
7. aus Nitrilen, }

In der vorliegenden Mittheilung wird der Nachweis von 2, 4, 5, 6 und 7 näher beschrieben. Die *Naphtene* wurden, gemischt mit Paraffinen, erhalten nach Abtrennung der Aethylen- und der aromatischen Kohlenwasserstoffe mittelst concentrirter Schwefelsäure. Durch besondere Controlversuche wurde erwiesen, dafs die Naphtenkohlenwasserstoffe sich nicht erst bei der Schwefelsäurebehandlung des Rohöles aus Cykloterpenen bilden, wie es in anderen Fällen constatirt worden ist, sondern einen Bestandtheil des ursprünglichen Rohöles bilden. Erheblich gröfser ist, besonders in den niedriger siedenden Fractionen, der Gehalt der *Aethylenkohlenwasserstoffe*, die durch die Bildung der Dibromide (Hexylendibromid, Heptylendibromid) charakterisirt wurden. Die Reinabscheidung des *Thiophens* gelang nicht, doch ergiebt sich seine Anwesenheit mit Sicherheit nicht nur aus den bekannten Farbenreactionen, sondern auch aus der Bildung der unlöslichen Quecksilberchloridbildung, die die mittleren Fractionen ebenso wie reines Thiophen beim Schütteln mit Volhard'scher [1]) Quecksilberchlorid-Natriumacetatlösung lieferten. Unter den durch Ausschütteln der ersten Theerfractionen mit Wasser isolirten *Ketonen* scheint das *Methyläthylketon* vorzuwiegen. *Dd.*

Fr. Heusler. Ueber die Bildung neutraler Schwefelsäureester bei der Schwefelsäurewäsche von Theerölen und über eine Methode zur Trennung alkylschwefelsaurer und sulfonsaurer Salze [2]). — Concentrirte Schwefelsäure lagert sich an die Aethylenkohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers unter den Bedingungen, unter welchen im Grofsbetrieb die Schwefelsäurewäsche der Theer- und Erdöle ausgeführt wird, an, unter Bildung von sauren wie von *neutralen Schwefelsäureestern*. Letztere bilden den Hauptbestandtheil der säureunlöslichen, nichtflüchtigen Producte, die bei der Schwefelsäurebehandlung der niedriger siedenden Theerfractionen erhalten werden. Ihre Natur ergiebt sich aus der mit Alkali bezw. Anilin erfolgenden Verseifung zu Schwefelsäure und Aethylenkohlenwasserstoff. Dies Verhalten läfst sich benutzen, um die bei der Schwefelsäurewäsche von Theerölen sich vielfach neben einander bildenden Alkylschwefelsäuren und Sulfonsäuren zu trennen. Wird ein Gemisch der Natriumsalze dieser Säuren

[1]) Ann. Chem. 267, 173; JB. f. 1892, S. 1480 f. — [2]) Ber. 28, 498—501.

mit Anilin mehrere Stunden auf ca. 170° erhitzt, so werden die Alkylschwefelsäuren vollständig zerlegt und die nach dem Abtreiben der flüchtigen Bestandtheile resultirende Alkalilösung enthält lediglich die unverändert gebliebenen Sulfonsäuren. *Dd.*

A. Renard. Ueber den Fichtentheer[1]). — Ueber diese Arbeit ist bereits im vorigen Jahre[2]) aus anderer Quelle referirt worden. *Dd.*

Cornelius Radziewanowski. Ueber die Anwendung von metallischem Aluminium zu den Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe[3]). — Der Verfasser hat die Friedel-Crafts'sche Kohlenwasserstoffsynthese mittelst Aluminiumchlorid dahin abgeändert, dafs er mit metallischem Aluminium und gasförmiger Salzsäure operirt. Aus einer Reihe von Einzelfällen ergiebt sich, dafs die Ausbeuten nach diesem Verfahren annähernd die gleichen sind wie bei Verwendung von Aluminiumchlorid. Die Benutzung von Aluminiumspänen und Quecksilberchlorid an Stelle von Aluminiumchlorid führt lediglich zu einer Verschlechterung der Ausbeuten. *Dd.*

M. Konowaloff. Ueber Isomerieerscheinungen bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen nach der Friedel-Crafts'schen Methode[4]). — Verfasser untersuchte die Reactionsproducte bei Einwirkung von n-Propylchlorid, Isopropylbromid, Isobutylchlorid und Menthylchlorid auf Benzol in Anwesenheit von Aluminiumchlorid und kam zu folgenden Resultaten: a) Bei der Temperatur unter 0° entsteht aus n-Propylchlorid nur das n-Propylbenzol. b) Bei 0° und sogar bei der Siedetemperatur des Benzols entsteht ein Gemisch des normalen und Isopropylbenzols, also es wird eine Isomerieerscheinung beobachtet. c) Beim Erhitzen mit Isopropylbromid entsteht nur Isopropylbenzol. d) Sehr leicht tritt die Umlagerung beim Isobutylchlorid ein: sogar bei 18° verwandelt er sich ganz in das tertiäre Butylbenzol, $C_4H_6C(CH_3)_3$. Das Menthylchlorid gab bei — 10° das Menthylbenzol, $C_6H_5C_{10}H_{24}$, also fand keine Sprengung des Menthylrings statt. *Tit.*

H. R. Hirst und J. B. Cohen. Eine Modification der Zincke'schen Methode[5]). — Die von den Verfassern vorgeschlagene Aenderung besteht darin, dafs das Zink durch amalgamirtes Aluminiumblech ersetzt wird. Die Reaction beginnt dann schon bei Zimmertemperatur und liefert z. B. die Kohlenwasserstoffe der Diphenylmethanreihe in befriedigender Ausbeute. *Dd.*

---

[1]) Monit. scientif. [4] 9, I, 91—93. — [2]) JB. f. 1894, S. 1258 f. — [3]) Ber. 28, 1135—1140; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1257. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 456—459. — [5]) Chem. Soc. J. 67, 826—829.

George Defren. Ueber die Darstellung des p-Aethyltoluols und einige seiner Derivate[1]). — Der Verfasser charakterisirt den nach der Fittig'schen Methode am besten zu gewinnenden Kohlenwasserstoff durch einige Derivate: *Monosulfosäure*, Schmelzp. 59 bis 60°. *Sulfochlorid*, im Kältegemisch erstarrendes Oel, Schmelzp. + 3°. *Nitril*, bräunliches Oel, unter Zersetzung siedend. Das *Monochlor-p-äthyltoluol* siedet bei 200 bis 203°, die entsprechende *Bromverbindung* bei 220 bis 222°, das *Bichlorid* unter geringer Zersetzung bei 240 bis 243°. *Dd.*

H. P. Bayrac. Darstellung des p-Aethyltoluols. Ueber zwei Barytsalze der p-Aethyltoluolsulfosäure. Ueber zwei Methyläthylphenole[2]). — Das *p-Aethyltoluol*, nach Jannasch aus p-Bromtoluol und Jodäthyl gewonnen, wird durch concentrirte Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur in ein Gemenge zweier isomerer *Sulfosäuren* verwandelt, die durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze getrennt werden können. Baryumsalz der α-Säure: glimmerartige, hexagonale Krystalle, schwer löslich, enthält 2 Mol. Krystallwasser. Baryumsalz der β-Säure: concentrisch gruppirte, leicht lösliche Nadeln, krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser. Die entsprechenden Phenole sieden corrigirt bei 225,5 bis 226,5° und bei 219,8 bis 220,8°. Die Stellung der Sulfogruppe wurde nicht ermittelt. *Dd.*

H. P. Bayrac. Darstellung des p-Propyltoluols. Ein neues Phenol: Methyl-p-propylphenol[3]). — Zur Einführung der Propylgruppe in das p-Bromtoluol erwies sich Propyljodid als geeigneter denn das Bromid. Man erhält beim Arbeiten in Benzollösung ca. 33 Proc. vom Gewicht des angewandten Bromtoluols an normalem Cymol. (Siedep. 183 bis 184°.) Die α-Sulfosäure dieses Kohlenwasserstoffs, bei deren Darstellung der Verfasser den Angaben Widmann's[4]) folgte, lieferte bei der Kalischmelze das *2,5-Methylpropylphenol* vom Siedep. 239,4 bis 240,5°, ein stark aromatisch riechendes Oel, das sich an der Luft rasch gelblich färbt. *Dd.*

P. Jannasch und J. H. Wigner. Ueber das Monoäthyltrimethylbenzol[5]). — Werden Monobrommesitylen (25 g) mit Jodäthyl (32 g) und Natrium (14 g) in Xylollösung (25 ccm) auf 180° erhitzt, so resultirt das *Aethylmesitylen* (Siedep. 212 bis 214°) als farbloses, im Kältegemisch nicht erstarrendes Oel. Ueber Derivate des Kohlenwasserstoffs vgl. das nachstehende Referat. *Dd.*

---

[1]) Ber. 28, 2648—2653. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 889—894. — [3]) Daselbst, S. 894—897. — [4]) Ber. 24, 439; JB. f. 1891, S. 752. — [5]) Ber. 28, 2027—2028.

A. Töhl. Ueber die Synthese einiger Benzolkohlenwasserstoffe [1]). — Das *Aethylmesitylen* (aus Brommesitylen und Jodäthyl) ist durch ein schwer lösliches *Dibromid* (Nadeln vom Schmelzp. 219°) und ein bei 123° schmelzendes *Dinitroproduct* charakterisirt. *Propylmesitylen*, aus Brommesitylen und Propylbromid erhalten, siedet bei 220 bis 221°; sein *Dibromid* schmilzt bei 96°. Rauchende Salpetersäure liefert ein öliges *Mononitro*- und ein bei 93 bis 94° schmelzendes *Dinitroproduct*. Schmelzp. des *Methylamidopropylmesitylens* 161°. *Dd.*

S. Fhukowsky. Einwirkung des Bromallyls und des Chloroctonaphtens auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Anwesenheit von Zinkstaub [2]). — Verfasser wiederholte die Arbeit Choinacki's [3]) über die Synthese des Phenylallyls und kam zu dem Resultat, dafs beim Erhitzen eines Gemisches von Bromallyl und Benzol in Anwesenheit von Zinkstaub kein Phenylallyl sich bildet, sondern *Propylbenzol* und *Diphenylpropan*. Beide Körper wurden durch Analyse, Schmelzpunkts-, Siedepunkts-, specifische Gewichts- und Dampfdichtebestimmung identificirt. Ganz analoge Resultate erhielt Verfasser, als er das Benzol durch Toluol ersetzte. Die dabei erhaltenen Producte waren *Orthomethylpropylbenzol* und *Ditolylpropan*, $CH_3-CH(C_6H_4CH_3)-CH_2(C_6H_4.CH_3)$. Die Reactionen auf Allylderivate fielen in beiden Fällen negativ aus. Also verlaufen die beiden Synthesen bei Anwesenheit von Zinkstaub ganz analog wie mit Aluminiumchlorid. — Verfasser erhitzte auf dem Wasserbade ein Gemisch von Benzol und Octonaphtenchlorid, welches aus reinem Octonaphten dargestellt war, in Anwesenheit von Zinkstaub. Die erhaltenen Reactionsproducte waren *Octonaphtylen*, C_8H_{14}, und *Dioctonaphtylen*, $(C_8H_{14})_2$. Letzteres ist eine dickflüssige Flüssigkeit mit sehr schwachem Geruch vom Siedep. 263°. Ganz anders fiel die Reaction aus, als das Benzol durch Toluol ersetzt wurde. Der dabei isolirte Körper war der Analyse nach das *Paraoctotoluol*, $H_3C-C_6H_4-C_8H_{17}$, eine farblose Flüssigkeit mit schwachem Geruch, die von 269 bis 271° siedet. Durch Chromsäuregemisch wird dieser Kohlenwasserstoff zu einer Säure, allem Anschein nach zur Terephtalsäure oxydirt. Durch die Einwirkung der Salpetersäure entsteht das Dinitrooctylbenzol. Das Studium der Reaction wird vom Verfasser fortgesetzt. *Tit.*

G. Oddo und A. Curatolo. Neues Verfahren zur Synthese

[1]) Ber. 28, 2459—2463. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 296—309. — [3]) Compt. rend. 76, 1413.

der Kohlenwasserstoffe der Diphenylreihe: Ueber das o- und p-Phenyltolyl [1]). — Die Zersetzung von Diazoniumsalzlösungen durch Erwärmen mit Natriumäthylatlösungen führt, nach früheren Mittheilungen von Oddo, verhältnifsmäfsig bequem zu Diphenylabkömmlingen. Das Verfahren ist auch geeignet zur Darstellung gemischter Diphenylverbindungen vom Typus R—R'. Zersetzt man z. B. eine aus 1 Mol. Anilin und 1 Mol. p-Toluidin hergestellte Diazolösung in der angegebenen Weise, so wird neben Spuren Diphenyl und Ditolyl in einer Ausbeute von ca. 5 Proc. der Theorie das *p-Phenyltolyl*, $C_6H_5-C_6H_4CH_3$ (Siedep. 262 bis 268°), erhalten. Analog gestaltet sich die Darstellung des *o-Phenyltolyls* (Siedep. 261 bis 264)°, das durch ein schwer lösliches Tribromid (Nadeln vom Schmelzp. 167 bis 169°) charakterisirt ist. *Dd.*

A. A. Noyes und R. M. Ellis. Synthese des Tetraphenyls und seine Identificirung mit Benzerythren [2]). — Aus dem p-Bromdiphenyl und metallischem Natrium erhielten die Verfasser bei der Umsetzung in ätherischer Lösung geringe Mengen eines bei 317° schmelzenden Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung $C_{24}H_{18}$. Derselbe ist anscheinend identisch mit dem *Benzerythren* [3]) von Schmidt und Schultz, und es ergiebt sich für ihn aus der obigen Synthese als wahrscheinliche Formel die eines *p-Bisdiphenyls*, $C_6H_5-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_5$. *Dd.*

W. Marckwald. Ueber das Inden und die Constitution der Ringsysteme [4]). — Der Verfasser hat die bemerkenswerthe Beobachtung gemacht, dafs die Methylengruppe des Indens gegenüber Benzaldehyd und Amylnitrit eine ähnliche Reactionsfähigkeit zeigt wie die saure Methylengruppe des Acetessigesters u. s. w. So führt die Umsetzung mit Benzaldehyd zu dem *Oxybenzylinden*,

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} CN-CN(OH)-C_6H_5 \\ CN \\ CN \end{matrix}\right.$$

(Schmelzp. 135°).

Die Reactionsfähigkeit der Methylengruppe des Indens weist auf die Anwesenheit zweier dem Methylen benachbarten acidificirenden *Doppelverbindungen* hin, während die *centrische Formel* des Kohlenwasserstoffs diese Verhältnisse weniger plausibel erscheinen läfst. *Dd.*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 25, I, 126—136; Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 211—218. — [2]) Amer. Chem. J. 17, 620—623. — [3]) Ann. Chem. 203, 134; JB. f. 1880, S. 459. — [4]) Ber. 28, 1501—1505; vgl. auch diesen JB., S. 1502.

Delacre. Eine neue Synthese des Anthracens[1]). — Der Verfasser erhielt, als er zur Gewinnung von Abkömmlingen der Triphenylessigsäure Trichloressigsäurebenzyläther in Benzollösung der Friedel-Crafts'schen Aluminiumchloridreaction unterwarf, in complicirterer Reaction *Anthracen* in einer Ausbeute von 9 g aus 20 g Ester. *Dd.*

C. E. Linebarger. Ueber einige experimentelle Versuche in der Anthracenreihe[2]). — Anthracen kann als ein Aethan betrachtet werden, in welchem vier Wasserstoffatome durch zwei Phenylengruppen ersetzt sind:

$$\begin{array}{ccc} & H & \\ & | & \\ & C & \\ H_4C_6 \langle & | & \rangle C_6H_4 \\ & C & \\ & | & \\ & H & \end{array}$$

Gelingt es, die beiden in γ-Stellung befindlichen Wasserstoffatome fortzuschaffen, so kann vielleicht eine Verbindung von der Structur

$$\begin{array}{ccc} & C & \\ H_4H_6 \langle & \| & \rangle C_6H_4 \\ & C & \end{array}$$

entstehen. Verfasser hat die die meiste Aussicht auf Erfolg bietenden Verfahren angewendet. Monobromanthracen, bei dem die beiden γ-Stellungen durch H und Br besetzt waren, wurde langsam in einem Glaskolben auf 300° erhitzt. Es entwich Bromwasserstoff und im Halse des Kolbens setzten sich Anthracenblättchen an, während unten eine schwarze, nicht krystallisirende Masse zurückblieb. Der zur Anthracenbildung nöthige Wasserstoff mufs von dieser abgegeben worden sein. Weiter wurde Monobromanthracen mit alkoholischem Kali im geschlossenen Rohr auf 250° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwichen brennbare Gase, der Rückstand lieferte Anthracen. Festes Aetzkali gab dieselben Resultate. Dibromanthracen wurde dann mit metallischem Natrium in benzolischer Lösung im geschlossenen Rohr auf 125° während acht Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt wurde schwarz und lieferte Dibromanthracen zurück. Endlich ist Dibromanthracen mit Natrium und Xylol 20 Stunden lang am Rückflufskühler zum Sieden erhitzt worden. Aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit wurde Anthracen erhalten. Das Natrium hatte also zwar das Brom fortgenommen, die intermediäre Verbindung war aber durch Wasserstoffaufnahme wieder in Anthracen übergegangen. *Smdt.*

---

[1]) Compt. rend. 120, 155—157. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 354—358.

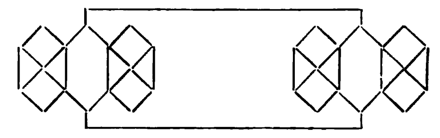
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Reinigung von Rohanthracen mittelst Aceton. D. R.-P. Nr. 78861 [1]). — Die Ketone der Fettreihe, vor Allem das Aceton und seine Homologen, die man vortheilhaft in Gestalt von Rohaceton oder Acetonölen verwendet, besitzen in hervorragender Weise die Eigenschaft, die das Anthracen begleitenden Verunreinigungen zu lösen, während dieses selbst fast gar nicht gelöst wird. *Smdt.*

H. Koehler. Ueber das Auftreten von Anthracen bei der Destillation roher Carbolsäure [2]). — Verfasser erhielt in einem einzigen Falle bei der Destillation der höher siedenden Antheile von roher Carbolsäure aus Leichtöl ein festes Condensationsproduct, das nach der Luck'schen Methode 35 Proc. Anthracen ergab. Damit wird der Zweifel aufgehoben, den Zmerzlikar [3]) über die Bildung von *Anthracen* bei der Destillation der Rohphenole ausgedrückt hat. *Mr.*

W. R. Orndorff und F. K. Cameron. Paranthracen oder Dianthracen: Eine polymere Modification des Anthracens [4]). — Schon Fritzsche hat bei seiner Untersuchung des Photens, das sich später als mit dem Anthracen identisch erwiesen hat, gefunden, dafs die Lösung dieses Kohlenwasserstoffs bei Einwirkung des Sonnenlichtes eine merkwürdige Umwandlung erleidet, indem sich nämlich aus den Lösungen eine Substanz abscheidet, die durch ihre Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist. Ferner wurde dann gefunden, dafs diese Substanz, die von Gräbe und Liebermann *Paranthracen* genannt worden war, bei seinem Schmelzp. 244° in gewöhnliches Anthracen vom Schmelzp. 213° zurückverwandelt wird. Im Uebrigen gab das Paranthracen, für das Elbs auf Gefrierpunktbestimmung in Naphtalin hin die Formel $C_{28}H_{20}$ wahrscheinlich gemacht hatte, dieselben Nitro- und Bromderivate wie das Anthracen. Später hat dann noch Linebarger gezeigt, dafs bei der Umwandlung des Anthracens in Paranthracen das Lösungsmittel keine wesentliche Rolle spielt, und eine Formel angegeben, wonach bei der Polymerisation Bindungen zwischen den C-Atomen des Mittelringes des Benzols zu Stande kommen. Bei den eigenen Versuchen der Verfasser wurde das durch Belichten der Benzol- oder Toluollösung erhaltene Paranthracen aus Benzol umkrystallisirt und so schön weifse Krystalle vom Schmelzp. 242 bis 244° erhalten. Eine Reihe von Analysen zeigten, dafs die Substanz

[1]) Patentbl. 16, 13. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 476—477. — [3]) Daselbst, S. 468. — [4]) Amer. Chem. J. 17, 658—681.

dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt wie Anthracen. Die geschmolzene Masse war vollkommen in Anthracen übergegangen, das sich durch seine leichtere Löslichkeit und durch die Fluorescenz im festen und gelösten Zustande auszeichnet. Die Umwandlung in Anthracen findet übrigens auch in siedenden Lösungen von Naphtalin, Dimethylanilin oder Anilin in mehr oder minder grofsem Umfange statt. Paranthracen giebt keine Pikrinsäureverbindung. Die Löslichkeit in Aethylenbromid beträgt auf 100 g nur 0,2273 g; gleiche Gewichtsmengen Pyridin, Anisol und Phenetol lösen 1,106 g bezw. 1,46 und 1,50 g. Die Dichte ist etwas gröfser als die des Anthracens (1,250) und beträgt 1,265 bei 4°. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an: $a:b:c = 0{,}6762:1:1{,}5731$. Uebrigens lassen sich zwischen den krystallographischen Daten beider Verbindungen manche Anzeichen finden, die auf eine nahe Verwandtschaft in ihrer Configuration schliefsen lassen. Eine Reihe von Versuchen, Anthracen in Paranthracen auf anderem Wege als durch Belichtung überzuführen, blieben erfolglos. Weder das Einstreuen von Paranthracen in schmelzendes Anthracen, noch das Erhitzen von Anthracen mit Säuren im Rohr führte zu dem gewünschten Ergebnifs. Auch die Reduction von Anthracendibromid mit Zinkstaub gab kein Paranthracen. Siedepunkterhöhungen in Pyridin, Anisol und Phenetol gaben übereinstimmend ein der doppelten Formel entsprechendes Molekulargewicht. Weitere Versuche zeigten, dafs weder Anthrachinon, Dihydroanthracen, Dichloranthracen, noch Phenanthren, Reten, Camphor und Phenylakridin eine ähnliche Polymerisation im Licht zeigen, dagegen polymerisirte sich sowohl Anthranol, als auch Akridin. Für das Paranthracen oder *Dianthracen* wird zum Schlufs noch die Formel



zu begründen versucht. *Mr.*

Eugen Bamberger. Untersuchungen über hochmolekulare Kohlenwasserstoffe. III. Abhandlung: Eugen Bamberger und Frederick D. Chattaway. Ueber das Picen[1]). — Die analytische Untersuchung des *Picens*, eines im Braunkohlentheer und in Petroleumrückständen vorkommenden Kohlenwasserstoffs von

[1]) Ann. Chem. 284, 52—80.

der Zusammensetzung $C_{22}H_{14}$ ergab, dafs in ihm das Phenanthren der Naphtalinreihe vorliegt:

$$\begin{array}{l} C_{10}H_6—CH \\ \mid \qquad \| \\ C_{10}H_6—CH \end{array}.$$

Diese Formulirung ist das Ergebnifs des oxydativen Abbaus des Kohlenwasserstoffs, welcher folgende Stufen durchläuft:

	I.	II.	III.	IV.
$\begin{array}{l} C_{10}H_6—CH \\ \mid \qquad \| \\ C_{10}H_6—CH \end{array}$ →	$\begin{array}{l} C_{10}H_6—CO \\ \mid \qquad \mid \\ C_{10}H_6—CO \end{array}$ →	$\begin{array}{l} C_{10}H_6 \\ \mid \qquad >CO \\ C_{10}H_6 \end{array}$ →	$\begin{array}{l} C_{10}H_6—COOH \\ \mid \\ C_{10}H_7 \end{array}$ →	$\begin{array}{l} C_{10}H_7 \\ \mid \\ C_{10}H_7 \end{array}$
Picen, Schmelzp. 364° (corr.)	Picylendiketon	Picylenmonoketon, Schmelzp. 185,5°.	Picensäure, Schmelzp. 201°.	$\beta\beta$-Dinaphtyl, Schmelzp. 187°.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs liefert, zumal bei der Anwendung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure, neben dem *Chinon* (I.) geringe Mengen der *Carbonsäure des Chinons*, ein rothes Krystallpulver vom Zersetzungspunkt ca. 330°, deren Entstehung auf die intermediäre Bildung des Dipicyls, $(C_{22}H_{13})_2$, zurückzuführen sein dürfte. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor verwandelt die Chinoncarbonsäure in *Picencarbonsäure* (Schmelzp. 245°). Die Ueberführung des Chinons in das *Picylenketon* (II.) geschieht am besten durch Destillation mit Bleiglätte im Vacuum. Natriumamalgam oder Zink und Salzsäure reduciren das Keton zum *Carbinol*, $C_{21}H_{14}O$, Blättchen vom Schmelzp. 230°, Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 170 bis 175° zum *Picylmethan*, Tafeln vom Schmelzp. 306°. Durch schmelzendes Aetzkali wird aus dem Keton die *Picensäure* (III.) (Schmelzp. 201°) erhalten, die bei langsamer Destillation mit Kalk im Vacuum Kohlensäure verliert. Es resultirt als Hauptproduct das *$\beta\beta$-Dinaphtyl* (IV.) (Schmelzp. 187°), daneben eine Reihe von Zersetzungsproducten, von denen ein hochmolekularer Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 235° (Tetranaphtyl?) isolirt wurde. In dem Verhalten des Picens ist ferner bemerkenswerth seine grofse Neigung zur Bildung von hydrirten Producten; so wurde bei der Destillation des Chinons mit Bleioxyd wie beim Durchleiten von Picendämpfen mit Wasserstoffgas durch glühende Röhren ein *Hydrür* von der Zusammensetzung $C_{22}H_{28}$ (Schmelzp. 285°) erhalten, das bei der Zinkstaubdestillation den aromatischen Kohlenwasserstoff regenerirt. *Dd.*

Halogenderivate.

Et. Barral. Ueber das Paradichlorid des Hexachlorbenzols[1]). — Phosphorpentachlorid bewirkt die Ueberführung des Hexachlorphenols in ein neues Kohlenstoffchlorid, $C_6Cl_6 . Cl_{2\,(1.4)}$. Durch Oxydation geht diese Verbindung über in Tetrachlorchinon. — Zur Darstellung erhitzt man 300 g Hexachlorphenol und 215 g Pentachlorid 48 Stunden lang im Oelbade auf 130 bis 135°. Das bei der Reaction gebildete *Pentachlorphenolphosphat*, $C_6Cl_5O . PO(OH)_2, H_2O$, bildet perlmutterglänzende Krystalle vom Schmelzp. 224°. Das *Dichlorhexachlorbenzol*, C_6Cl_8, bildet farblose Prismen vom Schmelzp. 159 bis 160°. Die Darstellung kann auch so geschehen, dafs man ein Gemenge von 30 g Tetrachlorchinon und 52 g Phosphorpentachlorid im Oelbade auf 135 bis 140° erhitzt. Bei dieser Reaction bildet sich ebenfalls Pentachlorphenolphosphat. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen bei 159 bis 160°. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Productes sind dieselben wie bei dem vorherigen. Paradichlorhexachlorbenzol sublimirt bei 200°, besitzt bei 18° eine Dichte von 2,0618, ist völlig unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, in absolutem Alkohol und siedendem Ligroin. Bei 204° zersetzt sich die Verbindung $C_6Cl_8 = Cl_2 + Cl_6C_6$. Zinn oder Zink und Salzsäure führen keine Reduction herbei. Natriumamalgam reducirt eine kleine Menge $C_6Cl_8 + H_2 = 2\,HCl + C_6Cl_6$. Leitet man einen Chlorstrom in eine Lösung von Dichlorhexachlorbenzol und Antimonpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff, so tritt Reduction ein: $C_6Cl_8 = C_6Cl_6 + Cl_2$. Etwa 10 Gewichtsthle. rauchender Salpetersäure lösen die Verbindung auf. Es bilden sich goldgelbe Krystalle von Chloranil, $C_6Cl_8 + O_2 = C_6Cl_4O_2 + 2\,Cl_2$. Rauchende Schwefelsäure führt sofort eine intensive Rothfärbung herbei. Es wird Chlorwasserstoff und Chlor frei. Tropfenweise zu Wasser gegeben, bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher Hexachlorbenzol und Chloranil enthält: $2\,C_6Cl_8 + H_2O = C_6Cl_6 + C_6Cl_4O_2 + 4\,HCl + Cl_2$. Mit einer wässerigen Lösung von Aetzkali erhält man Hexachlorbenzol. Aus dem Verhalten des Dichlorhexachlorbenzols leitet Verfasser die folgende Constitutionsformel ab:

```
         C=Cl2
    CCl/     \CCl
       ||    ||
    CCl\     /CCl
         CCl2
```

L. H.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 418—423; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1264.

A. Klages und E. Knoevenagel. Ueber Dihydro-s-chlorxylol[1]). — Bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das Dihydro-s-chlorxylol bildet sich in geringen Mengen unter Wasseraufnahme und Salzsäureabspaltung *Dimethyl-Δ_2-keto-R-hexen*. Beim Kochen mit 30proc. Salpetersäure am Rückflufskühler entsteht *Chlorpikrin*, *Nitrochlor-m-xylol*, ein *Polynitrokörper* und *s-Chlortoluylsäure* (Nadeln vom Schmelzp. 178°) von der Formel I. Letztere liefert bei der Oxydation mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung neben etwas *s-Oxyisophtalsäure* die *s-Chlorisophtalsäure* (Schmelzp. 278°). Bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure verläuft die Oxydation des Dihydro-s-chlorxylols glatter. Es entsteht *s-Trinitrochlorxylol* in glänzend weifsen, geruchlosen Nadeln vom Schmelzp. 218° und der Formel II. Mit alkoholischem Ammoniak liefert dieses im Rohre bei 130° das *s-Trinitroxylidin*, gelbbraune Nadeln vom Schmelzp. 206° und der Formel III. Mit Anilin entsteht im Rohre bei 150° das *Phenylamido-s-trinitroxylol*, lange, glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 175° und der Formel IV:

I.	II.	III.	IV.
$COOH$	Cl	NH_2	$NH.C_6H_5$
	NO_2, NO_2	NO_2, NO_2	NO_2, NO_2
Cl, CH_3	CH_3, CH_3	CH_3, CH_3	CH_3, CH_3
	NO_2	NO_2	NO_2

Frw.

Demetrio Helbig. Ueber die Oxydation des Tetrachlornaphtalins[2]). — Naphtalintetrachlorid (Schmelzp. 182°) liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45 auf dem Wasserbade *α-Dichlornaphtochinon* (Schmelzp. 196°), welches bis auf den Schmelzpunkt mit dem Körper übereinstimmt, den Graebe[3]) aus Martiusgelb mit Kaliumchlorat und Salzsäure, sowie Claus und Mielcke[4]) durch Oxydation des substituirten Tetrachlornaphtalins erhalten hatten. — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht das von Cleve[5]) und von Zincke[6]) schon auf anderem Wege hergestellte *(1.3.4) Dichlor-α-naphtol* (Schmelzp. 106 bis 107°), dessen Acetylderivat bei 74° schmilzt. —

[1]) Ber. 28, 2044—2048; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1264. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 166—169; Gazz. chim. ital. 25, I, 219—224, sowie Ber. 28, 505—507. — [3]) Ann. Chem. 149, 14. — [4]) Ber. 19, 1184; JB. f. 1886, S. 1586. — [5]) Ber. 21, 891; JB. f. 1888, S. 1487, 1488. — [6]) Ber. 21, 1030; JB. f. 1888, S. 1488.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führte zu keinen befriedigenden Ergebnissen. *Frw.*

H. E. Armstrong und W. A. Tilden. Isomere Naphtalinderivate [1]). — Chlorderivate des Naphtalins werden beim Erhitzen der Sulfochloride bei Gegenwart von Phosphorpentachlorid unter Abspaltung von Schwefeldioxyd in der Weise gebildet, dafs das Pentachlorid die Reaction nur wesentlich erleichtert oder ermöglicht. Das Chlorradical in den Chlorderivaten ist das ursprüngliche des Sulfochlorides und stammt nicht aus dem Phosphorpentachlorid. — Die Umwandlung der Sulfobromide des Naphtalins in die entsprechenden Naphtalinbromderivate mit Hülfe von Phosphorpentabromid ist schwieriger. In Gemeinschaft mit Jenks haben die Verfasser festgestellt, dafs das von Jolin bei der Destillation des Nitro-1,4-dibromnaphtalins mit Phosphorpentabromid erhaltene *Tribromnaphtalin* nicht ein 1,4,1-Derivat, sondern identisch mit dem durch Destillation von 1,4-Dibromnaphtalinhetero-β-sulfobromid erhaltenen Product ist. Das *1,1'-Dibromnaphtalin* wird am leichtesten erhalten, wenn man 1,4-Bromnaphtalinsulfochlorid mit Brom erhitzt und das fast ausschliefslich entstehende 1,1-Dibromsulfochlorid spaltet. — Bei der Darstellung von Monobrom-β-acetnaphtalid nach den Angaben von Cosiner und von Claus und Phillipson durch Mischung von Brom mit β-Acet-naphtalid in Eisessig entsteht als Hauptproduct eine krystallisirende Verbindung, welche leicht in Monobrom-β-acetnaphtalid übergeht und wahrscheinlich ein Additionsproduct desselben mit 2 Atomen Brom ist. *Frw.*

Henry E. Armstrong und W. P. Wynne. Untersuchungen über die Constitution der Triderivate des Naphtalins Nr. 10. Die Dichlor-α-Naphtole und Trichlornaphtaline aus 3:4-Dichlorphenyl-1-Isocrotonsäure [2]). — Das letzte der 14 möglichen Trichlornaphtaline, das *1:2:1'-Trichlornaphtalin*, wurde dargestellt, indem man von den von Erdmann und Schwechten dargestellten Dichlornaphtolen ausging, deren eines ein 1:2;1'- und deren anderes ein 2:3:1'-Derivat sein mufs. Aus gut gereinigtem 1:3:4-Dichlortoluol wurde Dichlorphenylparaconsäure vom Schmelzp. 138° dargestellt. Diese wurde in die Isocrotonsäure übergeführt. Durch Destillation erhielt man die beiden isomeren *Dichlor-α-naphtole.* *1:2:1'-Dichlor-α-naphtol* krystallisirt aus alkoholischen Lösungen in dünnen Nadeln von 2 bis 3 mm Länge, es schmilzt bei 95°.

[1]) Chem. News 71, 127—128; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1291. — [2]) Chem. News 71, 253.

Sein Acetat krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 87 bis 88°. Wenn man mit Phosphorpentachlorid destillirt, erhält man ein Gemenge von Trichlor- und Tetrachlornaphtalin. Beide können durch Krystallisation aus Methylalkohol von einander getrennt werden. Das so erhaltene Trichlornaphtalin krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 83°. Das *2:3:1'-Dichlor-α-naphtol* schmilzt bei 151°; bei der Destillation mit Phosphorpentachlorid giebt es gleichfalls ein Gemenge von Tri- und Tetrachlornaphtalin. Beide können von einander getrennt werden durch fractionirte Krystallisation aus Methylalkohol. Das *2:3:1'-Trichlornaphtalin* scheidet sich in mikroskopischen Nadeln aus, welche bei 109° schmelzen. *L. H.*

Henry E. Armstrong und W. P. Wynne. Untersuchungen über die Constitution der Triderivate des Naphtalins Nr. 11. Das aus Clève's 1:2:2'-α-Nitrochlornaphtalinsulfonchlorid abgeleitete Trichlornaphtalin[1]). — Von den drei isomeren Chlor-β-naphtylaminsulfonsäuren hat die als Säure Nr. 3 bezeichnete die Constitution:

Cl

SO_3H [Naphtalinring] NH_2.

Aus dieser wurde ein *Dichlornaphtalinsulfonchlorid* mit dem Schmelzp. 122 bis 123° und ein *Trichlornaphtalin*, Schmelzp. 83 bis 84°, dargestellt, welche als 1:2:2'-Derivate angesehen werden konnten. Durch Nitrirung des Chlornaphtalinsulfonchlorids erhielt Clève ein Nitrochlorsulfonchlorid:

NO_2

SO_2Cl [Naphtalinring] Cl,

welches von ihm in ein Dichlornaphtalinsulfonchlorid übergeführt wurde, das mit dem Product aus Säure Nr. 3 der Verfasser identisch ist. Clève erhielt aber durch directe Destillation des Nitrosulfonchlorids mit Phosphorpentachlorid ein Product, welches er beschrieb als ein Trichlornaphtalin, welches bei 75,5° schmilzt. Er war überzeugt, dieses Product sei identisch mit dem von Alén aus Nitronaphtalin-2-2'-disulfonchlorid dargestellten Trichlornaphtalin. Dagegen betrachtet Clève, gelegentlich einer Beschreibung seiner Methode zur Darstellung von 1:2:1'-Trichlor-

[1]) Chem. News 71, 253—254.

naphtalin, die erhaltene Substanz als identisch mit der von den Verfassern aus ihrer Säure Nr. 3 dargestellten. Eine Wiederholung der früheren Versuche ergab, dafs das aus Säure Nr. 3 gewonnene *1:2:2'-Trichlornaphtalin* zwei Schmelzpunkte, 88 und 84°, besitzt. Der höhere Schmelzpunkt wird beobachtet, wenn die Substanz zum ersten Mal geschmolzen wird. Bei wiederholtem Schmelzen bleibt der Schmelzpunkt von 84° constant, wenn nicht zu der geschmolzenen Masse ein Krystall von höherem Schmelzpunkt zwischen 60 und 80° hinzugefügt wird. — Bei der Wiederholung von Clève's Untersuchung über 1:2:2'-Nitrochlornaphtalinsulfonchlorid wurde gefunden, dafs dasselbe *Trichlornaphtalin* vom Schmelzp. 83 bis 84° liefert, sowohl nach der Umwandlung in das Dichlorsulfonchlorid und Destillation desselben mit Phosphorpentachlorid, als auch durch directe Destillation des Nitroderivates mit Phosphorpentachlorid. Von 39 g des nach letzter Methode dargestellten und aus Alkohol krystallisirten Productes hatten 28 g den doppelten Schmelzp. 88 und 84°, der Rest bestand in niedriger schmelzenden Producten. Zum Beweis dafür, dafs die beiden Producte, das nach der Methode der Verfasser und der Clève's dargestellte Trichlornaphtalin, identisch seien, wurde aus ihnen die *Monosulfosäure* und deren *Kaliumsalz*, $C_{10}H_4Cl_3.SO_3K + H_2O$, dargestellt. Letzteres krystallisirt in flachen Nadeln. Das Chlorid ist löslich in Benzol, krystallisirt in Rhomboëdern und schmilzt bei 173°. Das Kaliumsalz der Monosulfonsäure aus 1 : 2 : 1'-Trichlornaphtalin krystallisirt ohne Wasser in flachen Nadeln, ihr Chlorid bildet prismatische Nadeln vom Schmelzp. 105°. *L. H.*

Henry E. Armstrong und W. P. Wynne. Untersuchungen über die Triderivate des Naphtalins Nr. 12. Das aus Alén's α-Nitronaphtalin-2:2'-disulfonchlorid abgeleitete Trichlornaphtalin[1]). — Durch Nitrirung von 2:2'-Naphtalindisulfonchlorid erhielt Alén ein Nitroderivat, aus welchem durch Destillation mit Phosphorpentachlorid eine Verbindung vom Schmelzp. 75,5° erhalten wurde. Dieselbe wurde von Alén als [θ]-Trichlornaphtalin bezeichnet. Die Verfasser betrachteten diese Verbindung als unreines *1:3:3'-Trichlornaphtalin.* Clève hielt dieses Product für identisch mit dem 1:2:2'-α-Nitrochlornaphtalinsulfonchlorid erhaltenen. Die Verfasser haben zur Richtigstellung dieser Ansicht die Arbeit Alén's wiederholt. Die *1:2:2'-α-Chlor-β-naphtylaminsulfonsäure* (Säure Nr. 3) kann in das *Xanthat,*

[1]) Chem. News 71, 254.

$C_2H_5O.CS.S.C_{10}H_5Cl.SO_3K + H_2O$, übergeführt werden. Dies krystallisirt in kleinen Prismen und wurde in lösliches *Sulfidsulfonat*, $(S.C_{10}H_5Cl.SO_3K)_2 + {}^1/_2 H_2O$, umgewandelt. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man daraus die *1.2.2'-α-Chlornaphtalindisulfonsäure*. — Durch Verseifung von Alén's Nitrodisulfonchlorid vom Schmelzp. 138°, mit wässeriger Kalilauge, entsteht ein *Kaliumsalz*, welches 3 Mol. Wasser enthält und bei der Reduction mit Ferrosulfat und Kalilauge in das lösliche *Salz der Amidosäure* übergeht. Das *saure Kaliumsalz* ($+ 3H_2O$) krystallisirt in löslichen Nadeln und kann nach der Methode von Sandmeyer in eine *α-Chlornaphtalindisulfonsäure* umgewandelt werden. Dieselbe ist isomer mit der aus Säure Nr. 3 erhaltenen Säure, wie aus folgender Tabelle erhellt:

	Aus Säure Nr. 3 nach der Xanthatmethode	Aus Alén's Nitrosäure
$Cl.C_{10}H_5(SO_3K_2)$ . .	${}^1/_3 H_2O$	$2H_2O$
$Cl.C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$ . .	Prismen v. Schmelzp. 144°	dimorph: Prismen vom Schmelzp. 114° u. Nadeln vom Schmelzp. 127°
$C_{10}H_5.Cl_3$	Schmelzp. 88 und 84°	Schmelzp. 80,5°

Wenn das *Trichlornaphtalin* von Alén's Säure dargestellt wird durch Destillation des Chlordisulfonchlorids mit Phosphorpentachlorid, so schmilzt es bei 80,5°; ebenso wenn es erhalten wird durch Destillation von Nitrodisulfonchlorid mit Phosphorpentachlorid. Trichlornaphtalin vom Schmelzp. 80,5° ist identisch mit 1:3:3'-Trichlornaphtalin. Dies ergiebt sich aus dem Verhalten beim Sulfoniren, es entsteht immer eine *Monosulfonsäure*, deren *Kaliumsalz* in langen, dünnen Nadeln krystallisirt und deren *Chlorid* aus Benzol in radialen Gruppen langer Nadeln vom Schmelzp. 154° krystallisirt. *L. H.*

Henry E. Armstrong und W. P. Wynne. Die Nichtexistenz eines bei 75,5° schmelzenden Trichlornaphtalins. Die Bildung von Chlorderivaten aus Sulfonchloriden [1]. — Alén's bei 75,5° schmelzendes *Trichlornaphtalin* ist unreines 1:3:3'-Trichlornaphtalin und das von Clève dargestellte Product unreines 1:2:2'-Trichlornaphtalin. Die Unreinheit rührt wahrscheinlich von Tetrachlornaphtalin her. Die Bildung desselben erklärt sich aus der Thatsache,

[1] Chem. News 71, 254—255.

dafs Phosphorpentachlorid auf Verbindungen mit Nitro- oder Naphtolhydroxylgruppen anders einwirkt als auf Sulfonchloride. Im ersten Falle findet Substitution statt, im letzten scheint die SO_2-Gruppe aus SO_2Cl eliminirt zu werden, ohne dafs ein Ersatz durch Chlor aus dem Pentachlorid erfolgt. Die Gegenwart von Pentachlorid scheint diese Elimination zu begünstigen, ist aber in den meisten Fällen nicht nöthig, in manchen sogar schädlich. So giebt 1:1'-Chlornaphtalinsulfonchlorid beim Erhitzen für sich auf 200 bis 230° viel 1:1'-Dichlornaphtalin vom Schmelzp. 88° neben wenig α-Monochlor- und Trichlornaphtalin; 1.2-α-Chlornaphtalinsulfonchlorid macht eine Ausnahme, es spaltet beim Erhitzen ohne Phosphorpentachlorid Chlorwasserstoff ab und liefert nur Spuren von 1:2-Dichlornaphtalin. Durch die Uebereinstimmung der bei Destillation mit und ohne Pentachlorid erhaltenen Producte werden die Zweifel an der Zulänglichkeit dieser Methode für die Ortsbestimmung beseitigt. Bei Ersatz der NH_2-Gruppe durch Chlor in einer Amidoverbindung nach der Methode von Sandmeyer und Griefs und durch successive Umwandlung in das Xanthat und in die Sulfonsäure und Destillation von deren Chlorid mit Pentachlorid werden dieselben Producte gewonnen. Die Verfasser betrachten die von ihnen angegebenen Formeln der Trichlornaphtaline als endgültig erwiesen. *L. H.*

Henry E. Armstrong und W. P. Wynne. Untersuchungen über die Constitution der Triderivate des Naphtalins Nr. 14. Die 14 isomeren Trichlornaphtaline[1]). — Die 14 theoretisch möglichen *isomeren Trichlornaphtaline* sind jetzt bekannt und die Constitution derselben ist festgestellt. Die folgende Tabelle giebt die Schmelzpunkte und die Stellung der Chloratome an:

Schmelzp.	Stellung	Schmelzp.	Stellung
81°	1:2:3'	80,5°	1:3:3'
92°	1:2:4'	113°	1:3:2'
78,5°	1:2:4'	98,5 und 85°	1:3:1'
92,5°	1:2:3'	131°	1:4:4'
88 und 84°	1:2:2'	66 und 56°	1:4:3'
83,5°	1:2:1'	109°	2:3:4'
103°	1:3:4'	91°	2:3:3'

L. H.

J. J. Sudborough. Ueber einige Stilbenderivate[2]). — Das *Monochlorstilben* ist nach den Angaben des Verfassers im Gegensatz zu einer älteren Beschreibung Zinin's ein festes, bei 53 bis 54° schmelzendes Präparat; möglicher Weise handelt es sich hier

[1]) Chem. News 71, 255. — [2]) Daselbst 72, 188.

auch um zwei Stereoisomere, von denen das eine fest, das andere ölig ist. *Dd.*

C. Loring Jackson und F. B. Gallivan. Ueber einige Derivate des unsymmetrischen Tribrombenzols[1]). — Bei der Reduction des Tribromdinitrobenzols durch Zinn und Salzsäure entsteht ein bei 95° schmelzendes *Monobromphenylendiamin*, das beim Behandeln mit Brom in ein *Tetrabromphenylendiamin* vom Schmelzp. 214° übergeht. Da diese beiden Verbindungen auch aus dem Dinitrotetrabrombenzol, Br, Br, NO_2, Br, NO_2, Br, vom Schmelzp. 228° erhalten wurden, müssen die zwei Nitrogruppen im Tribromdinitrobenzol (Schmelzp. 135°) in Metastellung zu einander stehen und ihm die gewöhnlich zugeschriebene Constitution Br, NO_2, Br, Br, H, NO_2 zukommen. Mit Natriumäthylat bildet das Tribromdinitrobenzol ein bei 158° schmelzendes *Tribromdiäthoxybenzol* und andere Körper, die noch nicht analysirt sind. Da dabei Bromnatrium entsteht, so ist anzunehmen, dafs eine ähnliche zweite Umsetzung stattfindet, wie beim s-Tribromtrinitrobenzol, welches unter denselben Bedingungen Tribromdinitroresorcindiäthyläther und Trinitrophloroglucintriäthyläther liefert. Mit Anilin bildet das Tribromdinitrobenzol das bei 191 bis 192° schmelzende *Bromdinitrodianilidobenzol*. — Bei der Reduction des Tribromnitrobenzols (Schmelzp. 93,5°), Br, Br, H, Br, NO_2, H, mit Zinn und Salzsäure entsteht ein neues Tribromanilin (Schmelzp. 80°), welches durch die Diazoreaction in *Tetrabrombenzol* (Schmelzp. 174 bis 175°) umgewandelt wird, wodurch für letzteres die symmetrische Constitution Br, Br, H, Br, Br, H bewiesen ist. *Frw.*

Johannes Wislicenus und Felix Seeler. Stilbendibromüre und Monobromstilbene[2]). — Den beiden isomeren Dichlorüren des Stilbens, dem „α-Stilbenchlorid" (Schmelzp. 191 bis 193°) und „β-Stilbenchlorid" (Schmelzp. 93 bis 94°) entsprechen zwei Dibromüre, von denen das „*α-Stilbenbromid*" (Schmelzp. 237°) bekannt, das leichter lösliche „*β-Stilbenbromid*" bisher übersehen worden ist. Beim Vermischen von 60 g Stilben in Schwefelkohlenstoff mit 53,4 g Brom entsteht das „α-Stilbenbromid" als schwer löslicher Niederschlag, während aus der Mutterlauge 14 bis 15 g „β-Stilbenbromid" (Schmelzp. 110 bis 110,5°) gewonnen werden. Beim Schmelzen gehen beide Verbindungen theilweise in einander über. Die Ursache der Verschiedenheit der beiden Modificationen ist in dem Vorhandensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome zu suchen. Die eine Verbindung ist die der Mesoweinsäure ent-

[1]) Ber. 28, 190—191. — [2]) Daselbst, S. 2693—2703.

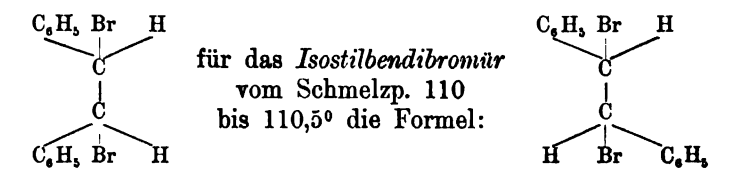
sprechende inactive, die andere die der Traubensäure entsprechende racemische Form. — Die Mengen der beiden neben einander entstehenden geometrisch-isomeren Stilbendibromüre wurden bestimmt, indem genau gewogene Mengen Stilben, in Schwefelkohlenstoff gelöst, bei 0° mit etwas mehr als der nöthigen Menge Brom in Schwefelkohlenstoff versetzt wurden. Nach 12 Stunden wurden Lösungsmittel und überschüssiges Brom durch Abblasen mit trockener Luft entfernt und der Rückstand mit der zehnfachen Gewichtsmenge Aether in lösliches und unlösliches Dibromür getrennt. Aus reinem Stilben (Schmelzp. 124°) wurden bei Zusatz des Broms zur Stilbenlösung in Procenten des berechneten Gesammtgewichtes 8,41 bis 11,29 Proc., aus den zwischen 115 bis 120° schmelzenden Antheilen des destillirten Stilbens dagegen 13,08 bis 16,67 Proc. Iso-(β-)Stilbendibromür erhalten. Der Einfluſs der Mischungsfolge ist von geringer Bedeutung für die Ausbeute. Mit dem Grade der Belichtung und der Höhe der Temperatur nimmt die Menge des Stilbendibromürs zu, die des Isostilbendibromürs dagegen ab. Das schwer lösliche Stilbendibromür wurde aber immer weitaus in der Hauptmenge gebildet. — Aus dem schwer löslichen und hochschmelzenden Stilbendibromür entsteht bei vorsichtiger Zersetzung mit Alkali nur ein flüssiges *Monobromstilben*, während aus dem leicht löslichen Isostilbendibromür eine krystallisirte Modification vom Schmelzp. 31° gebildet wird. Beim Erhitzen geht die ölige in die krystallisirte Form über. Aus der Schnelligkeit der Zersetzung mit alkoholischer Kalilösung leitet Verfasser für das ölförmige Bromstilben die Raumformel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C . H \\ \quad\;\; \| \\ \;\; Br . C . C_6H_5, \end{array}$$

für das bei 31° schmelzende die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C . H \\ \qquad\;\; \| \\ C_6H_5 . C . Br \end{array}$$

ab. Daraus ergiebt sich für das *Stilbendibromür* vom Schmelzp. 237° die Formel:



Einen weiteren sicheren Schlufs auf die Configuration des Stilbens aus diesen Verhältnissen zu ziehen, ist vorläufig nicht möglich. *Frw.*

L. W. Wilkinson. Ueber die Jodoniumbasen aus p-Chlorjodbenzol[1]). — Analog den Arbeiten von Chr. Hartmann und V. Meyer[2]) und von Mac Crae[3]) über *Jodoniumbasen* aus Jodbenzol bezw. p-Jodtoluol wurden aus p-Chlorjodbenzol die zugehörigen Jodoniumbasen hergestellt. Da bei der Lösung des p-Chlorjodbenzols in Schwefelsäure und Fällung mit Jodkalium ein Jodid entsteht, welches wechselnde Mengen von Perjodid enthält, so ist bei der Fällung ein Ueberschufs von schwefliger Säure zuzusetzen. Das erhaltene Jodid wird mit Silberoxyd entjodet und aus der alkalischen Lösung das reine Jodid und die übrigen Salze gefällt. Die Base:

$$\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ JC_6H_3Cl \end{matrix} > J.OH$$

ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Das *Jodid* bildet weifse Krystalle, die an der Luft gelb werden und schmilzt bei 133° unter Zersetzung; das *Chlorid* weifse Blättchen (Schmelzp. 195°); das *Bromid* gelbe, körnige Krystalle (Schmelzp. 190°); das *Nitrat* schöne, weifse Nadeln (Schmelzp. 188° unter Zersetzung); das *Perjodid* braune, glänzende Nadeln (Schmelzp. 152°). Das *Sulfid* entsteht durch Schwefelammonium als gelber Niederschlag und zersetzt sich bald. Das *Platinchloriddoppelsalz* bildet rothgelbe Büscheln (Schmelzp. 160°). — Die Base $(C_6H_4Cl)_2J.OH$ ist ebenfalls nur in wässeriger Lösung erhalten worden. Das *Jodid* bildet weifse Flocken (Schmelzp. 163°); das *Chlorid* weifse Blätter (Schmelzp. 202°); das *Bromid* lange, farblose Nadeln (Schmelzp. 190°); das *Nitrat* farblose Nadeln (Schmelzp. 200°). Das *Pyrochromat* ist ein an der Luft zersetzlicher orangegelber Körper (Schmelzp. 149° unter Zersetzung). Das *Quecksilberchloriddoppelsalz* bildet weifse Flocken (Schmelzp. 169°) und das *Platinchloriddoppelsalz* röthliche Nadeln (Schmelzp. 184°). *Frw.*

John MacCrae. Ueber die Jodoniumbasen aus p-Jodtoluol[4]). — Nach C. Hartmann und V. Meyer[5]) entstehen einerseits aus Jodosobenzol und Silberoxyd, andererseits durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodosobenzol zwei Reihen von Basen, die *Jodoniumbasen*. Die vom Verfasser in der Reihe des p-Jodtoluols

[1]) Ber. 28, 99—101. — [2]) JB. f. 1894, S. 1273 ff. — [3]) Vgl. das folgende Referat. — [4]) Ber. 28, 97—99. — [5]) Ber. 27, 426, 502 u. 1592; vgl. JB. f. 1894, S. 1273 ff.

dargestellten Basen stimmten in ihrem Verhalten mit den Körpern in der Phenylreihe überein. Die Base $(C_6H_4CH_3)_2J.OH$, welche nur in wässeriger Lösung bekannt ist, bildet ein weifses, lichtempfindliches *Jodid* (Schmelzp. 146°); ein weifses *Chlorid* in Nadeln (Schmelzp. 178°); ein *Bromid* in derben Nadeln (Schmelzp. 178°); ein *Pyrochromat*, rothgelbe Blättchen, beim Erhitzen verpuffend; ein *Nitrat* in Nadeln (Schmelzp. 139°); ein *Perjodid*, dunkelrothe, glänzende Nadeln (Schmelzp. 156°). Durch gelbes Schwefelammonium und neutrales Natriumsulfid entsteht in der gleichen Weise wie in der Phenylreihe das *Sulfid*, welches in 2 Mol. Jodtoluol und 1 Mol. p-Ditolylsulfid zerfällt. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz* krystallisirt in Nadeln (Schmelzp. 179°); das *Goldchloriddoppelsalz* in Blättchen (Schmelzp. 126°); das *Platinchloriddoppelsalz* in gelbrothen Blättchen (Schmelzp. 176° unter Zersetzung). Das *Quecksilberchloriddoppelsalz des Bromhydrates der Base* bildet kleine Nadeln vom Schmelzp. 189°. Die Base tritt auch bei der Darstellung des Jodoso- und Jodotoluols auf. — Die Base:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.C_6H_4}{J.C_6H_3.CH_3}>J.OH,$$

nur in wässeriger Lösung bekannt, bildet ein *Jodid* ohne scharfen Schmelzpunkt; ein weifses *Chlorid* (Schmelzp. 165,5°); ein *Bromid* (Schmelzp. 163°) und ein *Pyrochromat* (Schmelzp. 154°). Das *Quecksilberdoppelsalz* des Chlorhydrates der Base bildet aus Wasser kleine, bei 149° unter Zersetzung schmelzende Tafeln. *Frw.*

M. Heilbronner. Ueber Jodoniumbasen aus o-Jodtoluol[1]. — Victor Meyer und Hartmann[2]) haben Jodoniumbasen aus Jodbenzol, J. McCrae[3]) und Wilkinson[3]) aus p-Jodtoluol und p-Chlorbenzol dargestellt. Die vom Verfasser aus o-Jodtoluol erhaltenen Verbindungen entsprechen in Bildungsweise, Eigenschaften und Zersetzungen in jeder Hinsicht den Körpern der Phenylreihe. Die Base:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.C_6H_4}{J.C_6H_3.CH_3}>J.OH$$

ist nur in wässeriger Lösung bekannt; das *Jodid* derselben, ein gelber, unlöslicher Körper, ohne scharfen Schmelzpunkt, zersetzt sich beim Schmelzen; das *Bromid*, ein in heifsem Wasser schwer lösliches Pulver, schmilzt bei 162°; das *Chlorid*, ein in Wasser etwas lösliches, weifses Pulver, bei 162,5° und das gelbe *Pyro-*

---

[1]) Ber. 28, 1814—1816. — [2]) Ber. 27, 426, 502 und 1592; JB. f. 1894, S. 1273 ff. — [3]) Vgl. die vorangehenden Referate.

chromat bei 152°. Das *Quecksilberdoppelsalz des Chlorhydrates der Base* schmilzt bei 137° unter Zersetzung. Die Base $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_4.CH_3)J.OH$, ebenfalls nur in wässeriger Lösung bekannt, giebt ein *Jodid*, das aus heifsem Wasser in weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 152° krystallisirt. Das *Bromid*, schöne, weifse, stark lichtbrechende Nadeln aus Wasser, schmilzt bei 178°; das *Chlorid* bildet ebenfalls Nadeln, die bei 179° schmelzen. Das *Pyrochromat*, gelbe Nadeln, zersetzt sich etwas am Licht und verpufft beim Erhitzen. Das *Perjodid* ist durch Wasser wie durch Alkohol zersetzlich. Schmelzp. 155°. Das *Jodid* zerfällt bei der trockenen Destillation in o-Jodtoluol. In derselben Weise, wie in der Phenylreihe, entstehen das *Quecksilberdoppelchlorid* (glänzende, weifse Blättchen) vom Schmelzp. 133 bis 134°; das *Platinchloriddoppelsalz* (gelbe, irisirende Nädelchen), Schmelzpunkt bei 169° unter Zersetzung; das *Goldchloriddoppelsalz* (goldgelbe Nädelchen) bei 108° schmelzend. Die Base tritt auch in geringer Menge bei der Darstellung von Jodosotoluol und Jodotoluol auf. Sie giebt mit gelbem Schwefelammonium die merkwürdige, in der Phenylreihe [1]) beschriebene Erscheinung. *Frw.*

Nitroso- und Nitroderivate.

C. Matignon und Deligny. Thermochemische Studie über Nitroverbindungen [2]). — Die Versuche der Verfasser bestätigen durch ein gröfseres, an aromatischen Nitrokörpern gewonnenes Zahlenmaterial die Allgemeingiltigkeit der von Berthelot für die aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe aufgestellten thermochemischen Gleichung: C_6H_6 (flüss.) $+ HNO_3$ (flüss.) $= C_6H_5NO_2$ (flüss.) $+ H_2O$ (flüss.) $+ 36{,}6$ Cal. Ihre Versuche erstreckten sich auf o- und p-Nitrophenol, o-p-m-Nitrobenzoësäure, p-Nitroacetanilid und Nitrobenzaldehyd. Die Verbrennungswärmen dieser Nitroverbindungen wurden um durchschnittlich 45 Cal. niedriger gefunden, als die der entsprechenden nicht nitrirten Producte und erwiesen sich bei den o-, m- und p-Verbindungen nahezu gleich. Der Effect der Nitrirung erscheint also thermochemisch nahezu unabhängig von der Function des Körpers, in welchen die Nitrogruppe eingeführt wird. *Dd.*

---

[1]) Ber. 27, 1596; JB. f. 1894, S. 1274. — [2]) Compt. rend. 121, 422—424; Bull. soc. chim. [3] 13, 1045—1048.

Eugen Bamberger. Ueber die Reduction aromatischer Nitroverbindungen[1]. — Der Verfasser hat die Reduction der Nitro- zur Hydroxylamingruppe sowie die weiteren Umwandlungen der entstehenden Hydroxylaminderivate bei folgenden aromatischen Nitrokörpern studirt[2]: 1. p-Nitrotoluol liefert das *p-Tolylhydroxylamin* (Schmelzp. 93,5 bis 94°). Heifse, verdünnte Schwefelsäure verwandelt es in das *p-Toluhydrochinon* (Schmelzp. 125°), Oxydationsmittel in das *p-Nitrosotoluol* (Schmelzp. 48,5°). 2. m-Nitrotoluol: Schmelzpunkt des *Hydroxylaminderivats* 68°, des *m-Nitrosotoluols* 53 bis 53,5°. 3. o-Nitrotoluol: das *Hydroxylaminderivat* bildet ein auch im Kältegemisch nicht erstarrendes Oel; das *o-Nitrosotoluol* schmilzt bei 72 bis 72,5°. Die genannten Verbindungen sind völlige Copien des Phenylhydroxylamins bezw. Nitrosobenzols. Die Bildung eines Hydroxylaminderivates wurde ferner bei der Reduction des p-Chlor- und p-Jodnitrobenzols, des m-Chlor- und m-Bromnitrobenzols, des o-Bromnitrobenzols und des m-Nitrobenzaldehyds festgestellt. Die ausführlicheren Angaben über diese und andere Hydroxylaminverbindungen sollen später mitgetheilt werden. *Dd.*

Alfred Wohl. Verfahren zur Darstellung aromatischer Hydroxylaminverbindungen. D. R.-P. Nr. 84138[3]. — Werden aromatische Nitroderivate in neutraler Lösung mittelst Wasser und fein vertheilter Metalle bei Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln (Alkohole, Glycerin u. a.) oder von Neutralsalzen reducirt, so entstehen zunächst fast ausschliefslich die entsprechenden Hydroxylaminderivate. Erst bei längerem Erhitzen entstehen Azoxy- oder Amidokörper. Die Hydroxylamine sind Antiseptica und können auch als Entwickler benutzt werden. *Smdt.*

K. Hirsch und M. Edel. Ueber eine Phenylhydroxylaminvergiftung beim Menschen[4]. — Ein Laboratoriumsunfall bei der Darstellung von *Phenylhydroxylamin* rief bei dem Betreffenden, ohne dafs eine äufsere Verletzung stattgefunden hatte, schwere Blutvergiftungserscheinungen hervor, die durch Ablassen von ca. 300 ccm des dunkelgefärbten Blutes und Injection von Kochsalz-Sodalösung gehoben werden konnten. *Dd.*

L. Lewin. Die Wirkungen des Phenylhydroxylamins[5]. — Die specifische Wirkung des *Phenylhydroxylamins* auf die rothen Blutkörperchen, die in dem vorstehend beschriebenen Fall näher

---

[1] Ber. 28, 245—251. — [2] Vgl. auch JB. f. 1894, S. 1281. — [3] Patentbl. 16, 884. — [4] Berl. klin. Wochenschr. 1895, S. 41—42; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 1168. — [5] Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 35, 401—414; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 234.

verfolgt wurde, besteht in der Bildung von Methämoglobin, und führt nicht, wie die Hydroxylaminvergiftung, zu Hämatin. *Dd.*

Arthur A. Noyes und John T. Dorrance. Die elektrolytische Reduction von p-Nitroverbindungen in Schwefelsäurelösungen [1]). — Verfasser haben p-Nitranilin, p-Nitrophenol und p-Chlornitrobenzol in der 2½- bis 3 fachen Menge starker Schwefelsäure gelöst und 40 bis 50 Stunden lang mit einem Strom von 1 bis 2 Amp. elektrolysirt. Das Reductionsproduct fiel entweder während des Processes oder nach dem Abkühlen aus. Paranitranilin lieferte *p-Diamidobenzolsulfat*, p-Nitrophenol gab *p-Amidophenolsulfonsäure* und aus p-Chlornitrobenzol entstand dieselbe Sulfosäure. Aus den von ihnen [2]) und früher schon von anderen Autoren [3]) erhaltenen Ergebnissen schliefsen die Verfasser, dafs die in p-Stellung zur Nitrogruppe befindlichen negativen Gruppen regelmäfsig ausgetrieben werden, und dafs dieses Verhalten wahrscheinlich für solche Nitroverbindungen charakteristisch ist. *Smdt.*

S. Perrier. Ueber Doppelverbindungen des wasserfreien Aluminiumchlorids mit aromatischen Nitrokörpern [4]). — Wie nach Gattermann [5]) Nitrobenzol, so vereinigen sich auch andere aromatische Nitrokohlenwasserstoffe mit Aluminiumchlorid zu Doppelverbindungen der allgemeinen Formel $R.NO_2AlCl_3$, wenn die Componenten in Schwefelkohlenstofflösung erhitzt werden. So reagirt das Chlorid mit p-Nitrotoluol (Schmelzpunkt der Doppelverbindung 105°), α-Nitronaphtalin (Schmelzp. 115°), m-Dinitrobenzol (Schmelzp. 65 bis 67°), p-Nitranisol (Schmelzp. 120°). Diese Aluminiumchloriddoppelverbindungen sind relativ beständig, so werden sie z. B. durch Acetylchlorid kaum angegriffen. *Dd.*

C. H. Lobry de Bruyn. Einflufs der Methylgruppe auf die Eigenschaften der Nitrogruppe [6]). — In folgenden Fällen beobachtete der Verfasser eine auffallende Verschiedenheit in dem Verhalten eines Toluol- gegenüber dem entsprechenden Benzolabkömmling: 1. *Trinitrobenzol* wird durch Natriummethylat in Dinitranisol und Natriumnitrit umgewandelt. *Trinitrotoluol* liefert unter den gleichen Bedingungen zwar ebenfalls Nitrit, doch erfolgt gleichzeitig tiefergehende Zersetzung unter Bildung amorpher Producte. 2. *m-Dinitrobenzol* wird durch eine alkoholische Cyan-

---

[1]) Ber. 28, 2349—2352; Amer. Chem. Soc. J. 17, 855—859. — [2]) Vgl. JB. f. 1894, S. 1479. — [3]) Vgl. auch Gattermann, JB. f. 1894, S. 1282. — [4]) Compt. rend. 120, 930—932. — [5]) Ber. 25, 3531; JB. f. 1892, S. 1093. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 95—97.

kaliumlösung in das Nitril, $C_6H_3(OR)(CN)(NO_2)(1:2:3)$ verwandelt; während *m-Dinitrotoluol* bei derselben Umsetzung totaler Zersetzung anheimfällt. *Dd.*

C. A. Lobry de Bruyn. Beiträge zur Kenntnifs aromatischer Nitrokörper. VIII. und IX. Mittheilung [letztere in Gemeinschaft mit F. H. van Leent[1])]. — Die intensive Färbung, die beim Zusammenbringen von Trinitrobenzol mit Alkalien auftritt, beruht nicht auf einer im Sinne folgender Gleichung stattfindenden Salzbildung: $C_6H_3(NO_2)_3 + NaOH = H_2O + C_6H_2Na(NO_2)_3$. Fügt man zu einer methylalkoholischen Trinitrobenzollösung 1 Mol. Aetzkali in concentrirter wässeriger Lösung, so scheidet sich vielmehr nach kurzer Zeit eine reichliche Menge des *Additionsproductes* $[C_6H_3(NO_2)_3 + KOCH_3]_2 + N_2O$ in rohen Krystallen ab; das gleichzeitige Auftreten von Nitrit zeigt, dafs ein Theil des Nitrokörpers in anderem Sinne verändert wird. In Berührung mit Wasser zerfällt das Additionsproduct unter Abscheidung von *Tetranitroazoxybenzol*, das als Umwandlungsproduct des zunächst regenerirten Trinitrobenzols erscheint. Auffallender Weise wirkt Natronlauge etwas anders als Kalilauge: unter Eliminirung einer Nitrogruppe wird im Wesentlichen *Dinitranisol* (1:3:5) gebildet. *Dd.*

P. van Romburgh. Ueber einige Verbindungen des symmetrischen Trinitrobenzols[2]). — Aehnlich wie mit Anilinbasen verbindet sich das symmetrische *Trinitrobenzol* auch mit anderen basischen Substanzen, Alkaloiden u. s. f. zu gut krystallisirten Doppelverbindungen, die auf 1 Mol. Base 1 Mol. Nitrokohlenwasserstoff enthalten. Es wurden dargestellt: *Brucinverbindung:* braunrothe Nadeln vom Schmelzp. 158°; *Indolverbindung*: gelbe Nadeln vom Schmelzp. 187°; *Skatolverbindung*: rothe Nadeln vom Schmelzp. 183°; *Pyrrolverbindung*: gelbe Nadeln vom Schmelzp. 95°; ferner analoge Additionsproducte mit *Nitrodimethyl-* bezw. *-trimethyl-m-phenylendiamin*, die bei 130 bezw. 144° schmelzen. *Dd.*

Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M. Verwendung von Trinitrobenzol als Sprengstoff unter Ausschlufs oxydirender Zusätze. D. R.-P. Nr. 79477[3]). — In Verbindung mit Sauerstoffüberträgern wurde Trinitrobenzol als Sprengstoff bereits benutzt. Vortheilhafter ist es, dasselbe für sich allein zu verwenden, da die Sprengkraft hierdurch eine gröfsere wird. *Smdt.*

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 89—94 und 150—155; vgl. JB. f. 1894, S. 1276 f. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 65—70. — [3]) Patentbl. 16, 184.

A. F. Hollemann. Untersuchungen über das Phenylnitromethan [1]). — Wird *Phenylnitromethan* [2]) in kleinen Portionen unter Eiskühlung in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 eingetragen, so nimmt es in Metastellung zum Nitromethanrest eine Nitrogruppe auf. Der Dinitrokörper schmilzt bei 94°, seine Alkalisalze sind roth gefärbt und zeigen schwach alkalische Reaction. Säuert man ihre Lösungen an, so bleibt die Lösung noch eine bis zwei Minuten gelb gefärbt; erst allmählich tritt völlige Entfärbung ein. Gleichzeitig geht die elektrische Leitfähigkeit der Lösung allmählich auf einen constanten Endwerth herunter. Diese Erscheinungen erklärt der Verfasser durch die Annahme, dafs das *m-Nitrophenylnitromethan* in zwei isomeren Formen aufzutreten vermag, entsprechend der Formulirung: $R{-}CH{=}NO(ONa) \longrightarrow R{-}CH{=}NO(OH) \longrightarrow R{-}CH_2{-}NO_2$. *Dd.*

K. Krassusky. Das Dinitrobenzylchlorid und das Tetranitrostilben [3]). — Durch Einwirkung eines Gemisches rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure auf das Paranitrobenzylchlorid erhielt Verfasser das *Dinitrobenzylchlorid* vom Schmelzp. 32°. Durch Reduction erhielt er daraus das von Hoffmann beschriebene Ortoparatoluylendiamin. Daraus ergiebt sich, dafs der vom Verfasser gefundene Körper das Ortoparadinitrobenzylchlorid der Formel:

```
       CH  CH
NO2C<          >C—CH2Cl
       CH  CNO2
```

ist. Durch Einwirkung schwacher alkoholischer Lauge auf die alkoholische Lösung des Dinitrobenzylchlorids bildet sich daraus das *Tetranitrostilben* in Form sehr dünner gelblicher Nadeln vom Schmelzp. 264 bis 266°. Seine Formel ist:

```
       CH  CNO2                  CNO2  CH
NO2C<           >C—CH=CH—C<               >CNO2.
       CH  CH                    CH    CH
```

Durch Nitrirung des Orthonitrobenzylchlorids nach obiger Methode erhielt Verfasser ein Gemisch isomerer Dinitrobenzylchloride vom Schmelzp. 26 bis 40°. Aus diesem Gemisch wurde ebenfalls das gleiche Tetranitrostilben gewonnen, was ein Beleg für die Richtigkeit der obigen Structurformel desselben ist. *Tit.*

C. L. Jackson und M. H. Ittner. Ueber p-Bromdi-m-nitro-

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 121—130. — [2]) Darstellung siehe JB. f. 1894, S. 1279. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 335—342.

toluol und einige seiner Derivate[1]). — Dieser Bromnitrokörper wurde aus dem Di-m-nitro-p-toluidin nach der Griefs'schen Reaction gewonnen. Schwach gelbe Prismen vom Schmelzp. 118°. Er setzt sich leicht mit Anilin um zu dem bei 169° schmelzenden *Anilidokörper*, enthält aber das Brom bedeutend fester gebunden, wie die durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure aus ihm entstehende *Bromdinitrobenzoësäure* (rhombische Tafeln vom Schmelzp. 181°). Wässeriges Ammoniak verwandelt letztere beim Erwärmen in *p-Amidodi-m-nitrobenzoësäure*, Anilin in die entsprechende *Anilidosäure* (Schmelzp. 236°), Natriummalonester in den *Dinitrocarboxyphenylmalonsäureester* (Schmelzp. 176°). Auch Natriumäthylat wirkt in alkoholischer Lösung sehr leicht auf die genannten Bromnitrokörper ein unter Bildung von intensiv gefärbten Producten, die noch nicht näher untersucht wurden. *Dd.*

M. Konowaloff. Nitrirende Wirkung der Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe. V. Nitrirung der Butylbenzole[2]). — Verfasser nitrirte das *normale* und *Isobutylbenzol* durch Erhitzung derselben auf 100° in zugeschmolzenen Röhren mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,075 binnen 48 Stunden. Aus dem n-Butylbenzol erhielt er das *α-Phenylnitrobutan*, $C_6H_5CH(NO_2)CH_2CH_2CH_3$, eine farblose Flüssigkeit, die bei 25 mm Druck bei 151 bis 152° siedet; spec. Gew. $d_0^0 = 1,0756$. Durch Reduction erhielt Verfasser daraus das entsprechende Amin und dessen Salze. Das Isobutylbenzol giebt bei denselben Bedingungen das *α-Phenylnitroisobutan*, $C_6H_5CHNO_2CH(CH_3)_2$, eine farblose Flüssigkeit mit schwachem Geruch, vom Siedep. 145 bis 146° bei 25 mm, $d_0^0 = 1,0708$; es liefert gut ausgebildete Salze mit Kalium und Natrium. Durch Einwirkung von Brom auf das Kalisalz erhielt Verfasser das Monobromid, $C_{10}H_{12}Br(NO_2)$, als eine schwere, gelbliche Flüssigkeit. Durch Reduction erhielt er das entsprechende Amin, $C_{10}H_{13}NH_2$. Das tertiäre Butylbenzol liefs sich nur mit der Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 durch Erhitzen über 120° nitriren. Das erhaltene Product ist *β-Dimethylphenylnitroäthan* der Formel $C_6H_5C(CH_3)_2CH_2NO_2$, ein gelbes Oel vom Siedep. 141 bis 143° bei 15 mm, $d_0^0 = 1,0993$. Aufser den Alkalisalzen erhielt Verfasser das Dibromid $C_{10}H_{11}Br_2NO_2$ in Form eines schweren, gelben Oeles, welches zu weifsen Krystallen vom Schmelzp. 34° erstarrt. Verfasser zieht den Schlufs, dafs die

[1]) Ber. 28, 3063—3066. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 421—428; vgl. bezüglich der früheren Abhandlungen JB. f. 1894, S. 1279 f.

Phenylgruppe nur die Fähigkeit zur Nitrirung der benachbarten Methylgruppe erhöht, während es zu der Nitrirung der anderen Methylgruppen stärkerer Einwirkung bedarf. *Tit.*

Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse in Thann i. E. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Moschus. D. R.-P. Nr. 84336 [1]). — Cyanderivate der nach den früheren Patenten zur Herstellung von künstlichem Moschus benutzten Kohlenwasserstoffe und Phenoläther, wie z. B. Butyltolyl-, Butylxylyl-, Butyl-m-kresolmethyläthercyanid, liefern beim Nitriren Producte, welche einen intensiven Moschusgeruch besitzen. *Dinitrobutyltolylcyanid* bildet bei 85,5° schmelzende weiſse Nadeln, *Dinitrobutylxylylcyanid* bei 105° schmelzende prismatische Kryställchen. *Smdt.*

E. H. Sommer. Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Styrol [2]). — Bei der Einwirkung von „gasförmiger salpetriger Säure“ (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure) auf eine ätherische Styrollösung bilden sich die folgenden Producte neben einander: 1. *Phenylnitroäthylen*; 2. *α-Styrolnitrosit*, $C_8H_8N_2O_3$, Schmelzp. 158°; wird durch Kochen mit Wasser oder Alkohol umgelagert in das isomere 3. *β-Styrolnitrosit*, Schmelzp. 96°; 4. ein gelbes, bei 215° schmelzendes Präparat; 5. weiſse, bei 105° schmelzende Krystalle. Die beiden letzten Verbindungen entstehen nur in minimalen Mengen. Auch die Einwirkung von Kaliumnitritlösung auf eine Eisessiglösung des Styrols stellt eine complicirte Reaction dar, indem sich anscheinend vier Substanzen neben einander bilden, über deren nähere Untersuchung später berichtet werden soll. *Dd.*

Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse in Thann i. E. — Verfahren zur Darstellung von künstlichem Moschus aus Hydrinden. D. R.-P. Nr. 80158 [3]). — Gleich den Butyl- (bezw. Propyl- und Amyl-) Xylolen lassen sich auch die Butyl- bezw. Propyl- und Amylverbindungen des Hydrindens, welche nach der Friedel-Crafts'schen Methode oder auf eine andere Weise leicht darzustellen sind, durch Nitriren in nach Moschus riechende Nitroderivate überführen. Zur Darstellung des *Trinitrobutylhydrindens*,

$$C_6(NO_2)_3(C_4H_9)<^{CH_2}_{CH_2}>CH_2,$$

welches lange, weiſse, bei etwa 140° schmelzende Nadeln bildet und einen intensiven Moschusgeruch besitzt, ist es vortheilhaft,

[1]) Patentbl. 16, 896. — [2]) Ber. 28, 1328—1331. — [3]) Patentbl. 16, 275.

von dem *Butylhydrinden* (Siedep. 237 bis 240°) zuerst ein *Dinitroderivat* (geruchlos, Schmelzp. bei 121°) herzustellen und dieses dann mit einem stärkeren Nitrirgemisch zu behandeln. *Smdt.*

W. Will. Ueber Nitroverbindungen des Naphtalins[1]. — Das 1,5-Dinitronaphtalin (Schmelzp. 212°) wird durch ein Gemisch von Salpetersäure (spec. Gew. 1,45 bis 1,52) und Schwefelsäure (spec. Gew. 1,88) in zwei *Tetranitronaphtaline* übergeführt, deren Trennung durch Ausziehen des Gemenges mit Aceton zu erreichen ist. Es bilden sich dabei aufserdem naphtolartige Verbindungen und beträchtliche Mengen der bei 201 bis 202° schmelzenden *p-Dinitrophtalsäure.* Die Constitution der beiden Tetranitronaphtaline, die in etwa gleichen Mengen entstehen, ergiebt sich aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen zu

NO_2 NO_2 NO_2 NO_2 bezw. NO_2 NO_2 NO_2 NO_2

Schmelzp. 194 bis 195°, leicht löslich in Aceton (1, 3, 5, 8-Tetranitronaphtalin)

Zersetzungsp. unscharf 270 bis 300°, schwer löslich in Aceton (1, 2, 5, 8 = 1, 4, 5, 6-Tetranitronaphtalin).

Das *1,3,5,8-Tetranitronaphtalin* wird durch Oxydation mit Natriumsuperoxyd oder Salpetersäure in p-Dinitrophtalsäure (Schmelzp. 202°) verwandelt. Ersetzt man andererseits eine Nitrogruppe durch Behandeln mit Natriummethylat durch Methoxyl, so resultirt ein Trinitronaphtoläther vom Schmelzp. 186°, der bei der Oxydation mit Chromsäureeisessig m-Dinitrophtalsäure (Schmelzp. 224°) liefert. Das *1,4,5,6-Tetranitronaphtalin* liefert bei der Oxydation mit Natriumsuperoxyd ebenfalls p-Dinitrophtalsäure. Es entsteht ferner bei weiterer Nitrirung zweier Trinitronaphtaline vom Schmelzp. 154° und 112°, in denen die Stellung der Nitrogruppen durch Oxydation zu den nitrirten Phtalsäuren bestimmt werden konnte: *1,4,5-Trinitronaphtalin*, Schmelzp. 154° ⟶ p-Dinitrophtalsäure und o-Mononitrophtalsäure. *1,2,5-Trinitrophtalsäure*, Schmelzp. 112° ⟶ o-Mononitrophtalsäure. Hieraus ergiebt sich die Constitution des Tetranitrokörpers zu 1,4,5,6. Das aus dem 1,8-Dinitronaphtalin endlich durch energische Nitrirung entstehende *β-Tetranitronaphtalin* enthält nach dem Ergebnifs des Oxydationabbaus (m-Dinitrophtalsäure) die vier Nitrogruppen ebenfalls auf die beiden Kerne vertheilt. Die Resistenz

[1]) Ber. 28, 367—379.

der Nitrogruppen gegen Natriummethylat macht für beide Kerne Metastellung wahrscheinlich:

O₂N— —NO₂
O₂N— —NO₂

1, 3, 6, 8-Tetranitronaphtalin (β-Tetranitronaphtalin). *Dd.*

P. Friedländer und J. Weisberg. Ueber die Oxydation des Nitronaphtalins [1]). — Behandelt man den Nitrokörper mit siedender wässeriger Lösung mit Kaliumpermanganat (ca. 5 Thle.), so entstehen neben Nitrophtalsäure Ketonverbindungen, die in der alkalischen Oxydationsflüssigkeit gelöst bleiben. Durch Reduction derselben mit Eisenhydroxydul läfst sich die *Isatincarbonsäure*, $C_9H_5NO_4$, gewinnen. Sie bildet, der Reductionslösung durch Essigäther entzogen, ziegelrothe Kryställchen, die sich bei 200° bräunen und gegen 260° zersetzen. Phosphorchlorid verwandelt sie in das entsprechende Chlorid; letzteres geht bei vorsichtiger Reduction in *Indigocarbonsäure* über. *Dd.*

A. Herzfelder. Einwirkung von Schwefel auf α-Nitronaphtalin [2]). — Beim Erhitzen von Nitronaphtalin mit 25 bis 80 Proc. Schwefel findet gegen 240° eine lebhafte Reaction statt. Aus dem schwarzen Reactionsproduct läfst sich durch Ausziehen mit Chloroform eine amorphe, grüne Substanz von der Formel und Molekulargröfse $C_{10}H_6S$ isoliren. Da das Schwefelatom in derselben nicht mercaptanartig gebunden ist und da Brom die Substanz leicht in 1, 4-Dibromnaphtalin überführt, spricht der Verfasser sie als *1, 4-Thionaphtalin*,

S

an. Bei der Bromirung, Sulfurirung und Nitrirung des Productes konnten keine brauchbaren Derivate erhalten werden. *Dd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Erzeugung von violettschwarzen bis schwarzen Färbungen und Drucken auf der Faser. D. R.-P. Nr. 79208 [3]). — Baumwolle, Jute, Leinen u. s. w. werden mittelst eines Gemisches von $\alpha_1\alpha_4$- oder $\alpha_1\alpha_4$- und $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin mit Traubenzucker (Milchzucker u. s. w.) und Natriumcarbonat (Pottasche, Kali-, Natronhydrat, Wasserglas oder ähnlich wirkenden Substanzen) gefärbt, bedruckt u. s. w. und dann gedämpft. *Smdt.*

---

[1]) Ber. 28, 1641—1643. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 640—644. — [3]) Patentbl. 16, 173.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_3$-Dinitronaphtalin mittelst concentrirter Schwefelsäure und Borsäure. D. R.-P. Nr. 82574 [1]. — Wird $\alpha_1 \alpha_3$-*Dinitronaphtalin* mit concentrirter Schwefelsäure und Borsäure auf 200 bis 300° erhitzt, so entsteht nicht Naphtazarin, sondern eine Reihe von Farbstoffen, die sich in Natronlauge mit rother bis violetter Farbe lösen. Auf chromirter Wolle geben sie violette bis tiefschwarze Töne. *Smdt.*

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe.

Otto Helmers in Hamburg. Verfahren zum Löslichmachen von Phenolen, Kohlenwasserstoffen und anderen in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Körpern. D. R.-P. Nr. 80260 [2]. — Die nach den Patenten 56401 und 65850 [3] hergestellten Sulfonsäuren führen unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen, wie Phenole, Kohlenwasserstoffe, ätherische Oele und dergl. leicht in eine wässerige Lösung über. *Smdt.*

J. H. Kastle. Ein neues Reagens auf Brom und Jod. Vorläufige Mittheilung über die Halogenderivate der Sulfonamide [4]. — Wenn man *p-Chlorbenzolsulfonamid* mit Natronlauge und Bromwasser behandelt, erhält man ein gelbes, krystallisirtes *Dibromderivat*, das als $C_6H_4 . SO_2NBr_2 . Cl$ angesehen werden kann. Diese Formel ist indessen nicht ganz sicher, insofern neben dem *Ersatz* des Amidowasserstoffs durch Halogen in diesem und ähnlichen Derivaten auch die *Anlagerung* in Betracht kommen kann. Bei weiteren Studien stellte der Verfasser das *Dichlorderivat des Benzolsulfamids* dar, das auf etwa 170° erhitzt, in Chlor, Stickstoff, Salzsäure und Benzolsulfonchlorid zerfällt. Das Dichlorderivat stellt ein ausgezeichnetes Reagens auf Metalljodide und -bromide dar, indem es unter Bildung der entsprechenden Chloride in die sich in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelb bezw. violett lösenden Dibrom- und Dijodderivate übergeht. Die Färbung ist ebenso intensiv, wie bei der Reaction mit Chlorwasser; das Reagens zeichnet sich gegenüber diesem durch längere Haltbarkeit aus. Zur Bereitung löst man Benzolsulfonamid in einer möglichst geringen Menge Natronlauge (1:10) auf, leitet Chlor ein, filtrirt von dem zuerst ausgeschiedenen Niederschlage ab,

---

[1] Patentbl. **16**, 679. — [2] Daselbst, S. 275. — [3] Daselbst **12**, 361; **14**, 25. — [4] Amer. Chem. J. **17**, 704—708.

setzt das Einleiten fort und erhält nun nahezu reines Chlorderivat, das mit heifsem Wasser gewaschen bei 70° schmilzt. Zum Brom- und Jodnachweis wendet man es in fester Form oder in Schwefelkohlenstoff gelöst an. *Btz.*

P. Tischendorf. Zur Kenntnifs der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf einige Derivate von Sulfon- und Sulfinsäuren [1]). — Chlorkohlenoxyd reagirt auf Sulfonamide in verschiedener Weise. Aus Benzolsulfonanilid und aus p-Toluolsulfonanilid bilden sich in normaler Weise Harnstoffe von der Formel $(R_1SO_2NR)_2CO$, nämlich *Diphenylsulfondiphenylharnstoff* und *Di-p-tolylsulfondiphenylharnstoff*, welche bei 198 bezw. 210° schmelzen und vollkommen neutral reagiren. Bei Benzolsulfonamid und p-Toluolsulfonamid verläuft die Reaction in complicirterer Weise. Die erhaltenen Verbindungen, deren Constitution nicht klargestellt werden konnte, schmelzen bei 155 bezw. 180° und bilden schwer lösliche Natriumsalze. Die Versuche, Chlorkohlenoxyd auf p-toluolsulfinsaures Natrium einwirken zu lassen, führten zu keinen positiven Resultaten. *Ht.*

M. Ch. Rabant. Ueber das Benzolsulfon-o-toluidin (Phenylsulfamidotoluol) und einige Derivate [2]). — Erwärmt man 1 Mol. Benzolsulfonsäurechlorid mit 2 Mol. o-Toluidin in Alkohol oder Benzol gelöst zwei Stunden am Rückflufskühler, so erhält man nach dem Abdestilliren des Verdünnungsmittels, Behandeln des Rückstandes mit Alkalilauge und Neutralisiren der Lösung *Benzolsulfon-o-toluidin*, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4.CH_3$, das aus Alkohol umkrystallisirt bei 122 bis 123° schmilzt und bei 290 bis 295° (60 mm) siedet. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Kalilauge. Unlöslich in kaltem, zersetzlich in heifsem Wasser. Permanganatlösung liefert nicht, wie erwartet wurde, durch Oxydation der CH_3-Gruppe die entsprechende Carbonsäure, sondern zerstört den Körper völlig. Durch 20 stündiges Kochen mit Salpetersäure ($D = 1,10$) erhält man ein *Dinitroproduct*, $C_6H_5SO_2.NH.C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2$, vom Schmelzp. 167 bis 168°. Die Constitution dieses Körpers — Stellung der Gruppen CH_3, NH, NO_2, NO_2 1:2:3:5 — ergiebt sich aus dem Abbauproduct, dem *Dinitro-o-toluidin* (Schmelzp. 208 bis 209°), das man durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre bei 140° gewinnt. Der Dinitrokörper hat stark saure Eigenschaften und liefert im Gegensatz zu dem nicht nitrirten ein *Baryumsalz*, $[C_6H_5SO_2.N.C_6H_5(CH_3)(NO_2)_2]_2Ba.H_2O$,

[1]) J. pr. Chem. [2] 51, 350—352. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 633—636; Compt. rend. 120, 1123—1126.

das bei 140° ein Molekül Wasser verliert. Man reinigt das Dinitroproduct zweckmäfsig über dieses Salz. Ein gleiches Dinitroproduct erhält man auch mit Salpetersäure von 36° Bé. Durch Zinn und Salzsäure wird das Dinitroproduct zu dem entsprechenden *Diamin* reducirt, das kleine, weifse, an der Luft roth werdende Nadeln vom Schmelzpunkte 217° bildet. Die Salze sind in Wasser löslich und färben sich an der Luft roth. *Btz.*

L. Brugnatelli. Krystallographische Untersuchungen einiger Sulfonverbindungen[1]). III. Reihe. — I. *Thioanhydride der Benzolreihe:* 1. *Benzolthiosulfonsäurethioanhydrid*, $(C_6H_5SO_2)_2S$, krystallisirt aus Essigäther, Schmelzp. 133 bis 134°, monoklin; 2,8292:1 :2,8292, $ac = 67^{\circ}\ 8'$. Nach der *b*-Axe verlängerte, selten tafelförmige, kleine, farblose, stark glänzende Krystalle (nach Negri rhombisch). 2. *Benzolsulfothiosulfonsäurethioanhydrid*, $(C_6H_5SO_2)_2S_2$, Schmelzp. 76 bis 77°, monoklin; 1,74:1:2,27, $ac = 61^{\circ}\ 30'$, dünne, kleine, farblose und durchsichtige oder weifse und opake Tafeln. 3. *Benzoldisulfothiosulfonsäurethioanhydrid*, $(C_6H_5SO_2)_2S_3$, krystallisirt aus Essigäther und Chloroform, Schmelzp. 101 bis 102°, tetragonal, trapezoëdrisch-hemiëdrisch, mit 1:2,3834; kleine, farblose, durchsichtige, stark glänzende, rechtsdrehende Krystalle mit ebenen, selten gestreiften Flächen. II. *Thioanhydride der Toluolreihe:* 1. *Toluolthiosulfonsäurethioanhydrid*, $(C_7H_7SO_2)_2S$, krystallisirt aus Essigäther, Schmelzp. 133°, monoklin mit 3,2212:1 :2,8289, $ac = 60^{\circ}\ 7'$. Die tafelförmigen Krystalle bilden oft nur auf optischem Wege erkennbare Zwillinge. 2. *Toluoldisulfothiosulfonsäurethioanhydrid*, $(C_7H_7SO_2)_2S_3$, krystallisirt aus Essigäther und Chloroform, Schmelzp. 180 bis 182°, tetragonal (trapezoëdrisch-hemiëdrisch?) mit 1:2,6905 und (001), (111), (112). Basis nur selten und klein. Drehungsvermögen nicht festzustellen. *Btz.*

L. Edna Walter. Notiz über Thioderivate der Sulfanilsäure[2]). — Bei der Einwirkung von xanthogensaurem Kalium auf diazotirte Sulfanilsäure nach der Methode von Leuckart[3]) entsteht das in Wasser leicht lösliche *Parasulfonatxanthat*, $SO_3K.C_6H_4.S.CS.OC_2H_5$. Durch Hydrolyse entsteht hieraus entweder das *Sulfhydrid*, $SO_3K.C_6H_4SH$, oder das *Sulfäthid*, $SO_3KC_6H_4SC_2H_5$. Da sich das erstere sehr leicht oxydirt, wird gewöhnlich das entsprechende *Disulfid* erhalten. Bei der Hydrolyse durch Säure ist das Disulfid das einzige Product, bei der durch Alkali entsteht

---

[1]) Giornale di Min., Crist. e Petr. d. Sansoni 3, 1; Zeitschr. Kryst. 24, 297—299; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 754. — [2]) Chem. News 72, 47. — [3]) JB. f. 1890, S. 1147.

eine Mischung, die um so reicher an Sulfäthid ist, je concentrirter das Alkali war. Am leichtesten erhält man neben nur wenig Disulfid das Sulfäthid durch Erhitzen des trockenen Xanthats auf etwa 200°. Das *Kaliumdisulfid* krystallisirt in Nadeln, die sehr leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol sind. Das entsprechende *Sulfochlorid* schmilzt bei 142°, das *Sulfamid* bei 253°. Das *Kaliumsulfäthid* ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in sechsseitigen Platten. Das *Baryumsalz* krystallisirt in rhombischen Platten. Das *Sulfonchlorid* schmilzt bei 33°, das *Sulfamid* bei 134°. Durch Oxydation des Sulfäthids mit Permanganat erhält man das entsprechende, in Wasser lösliche *Sulfon*, dessen *Chlorid* bei 103,5 schmilzt. Das Sulfid liefert andererseits sehr leicht mit Permanganat *Benzol-p-disulfonat.* Das Xanthat kann direct durch Permanganat zu p-Disulfonat oxydirt werden, eine bequeme Methode, beliebige Mengen von Benzol-p-disulfonsäure darzustellen. Das hieraus bereitete *Benzol-p-disulfonsäurechlorid*, $C_6H_4(SO_2Cl)_2$, schmilzt bei 136,5°, einige Grade höher, als Körner und Mouselise angeben. *Btz.*

W. P. Wynne und J. Bruce. Die Disulfonsäuren von Toluol und o- und p-Chlortoluol [1]). — p-Chlortoluol liefert bei der Sulfurirung ein Product [2]), das 1:2:4- und 1:3:4-Sulfonsäuren enthält. Es wurde zu ermitteln gesucht, in welchen Mengenverhältnissen die gebildeten Säuren stehen, einmal direct und durch Untersuchung der Disulfonsäuren, welche durch Sulfuriren des p-Chlortoluols mit 20 Proc. anhydridhaltiger Schwefelsäure entstehen. Zum Vergleiche wurden nach Sandmeyer die Chlorsäuren aus den p-Toluidinmono- und Disulfonsäuren bekannter Constitution dargestellt. Die durch Richter [3]) aus 1:3:4- und 1:2:4-p-Toluidinmonosulfonsäuren erhaltenen p-Toluidindisulfonsäuren sind 1:3:4:6- bezw. 1:2:4:6-Derivate. Die erstere giebt durch Elimination der Amidogruppe eine Toluoldisulfonsäure, welche identisch mit der aus 1:2:5-o-Toluidinsulfonsäure mittelst der Xanthatmethode erhaltenen ist. — *1:2:4-p-Chlortoluolsulfonsäure*, aus der entsprechenden Amidosäure gewonnen, liefert ein wenig lösliches *Baryumsalz*, ein bei 23 bis 24° schmelzendes *Chlorid* und ein bei 147° schmelzendes *Amid.* Durch Sulfurirung mit 20 Proc. anhydridhaltiger Schwefelsäure erhält man als einziges Product eine *Säure*, welche mit der aus 1:2:4:6-p-Toluidindisulfonsäure erhaltenen identisch ist. *1:3:4-p-Chlortoluolsulfon-*

---

[1]) Chem. News 72, 58—59. — [2]) JB. f. 1892, S. 2064 ff. — [3]) JB. f. 1885, S. 1579.

säure, aus der Amidosäure erhalten, ergiebt ein höchst lösliches *Baryumsalz*, ein in Platten krystallisirendes *Chlorid* (Schmelzp. 54°) und ein *Amid* (Schmelzp. 154°). Durch Sulfuriren mit der 20 proc. anhydridhaltigen Schwefelsäure wird neben einer zweiten Säure, als Hauptproduct, die *1:3:4:6-Säure* erhalten, die identisch mit der aus 1:3:4:6-p-Toluidindisulfonsäure erhaltenen ist. — p-Chlortoluol liefert beim Sulfuriren unter gleichen Bedingungen ein Gemisch (im Verhältnifs 3:1) von den 1:2:4:6- und 1:3:4:6-Disulfonsäuren. — Die *1:2:3:5-o-Toluidindisulfonsäure* nach Hasse[1]) dargestellt, liefert nach der Eliminirung der NH_2-Gruppe mittelst der Hydrazinmethode eine *Toluoldisulfosäure*, die sich von der von Hasse beschriebenen unterscheidet, insofern ihr *Chlorid* (Cl gef. 24,5, Hasse 25,9, Theorie 23,6) nicht bei 132°, sondern bei 95° schmilzt. 1:2:5-o-Chlortoluolsulfonsäure liefert bei weiterem Sulfuriren einen Körper, der sich von dem aus Hasse's Säure mittelst der Sandmeyer'schen Methode zu erhaltenden unterscheidet und weiter untersucht werden soll. Aufser den bekannten 1:2:4-, 1:2:5- und 1:3:5-Toluoldisulfonsäuren wurden die folgenden dargestellt: *1:2:6-Toluoldisulfonsäure* aus 1:2:4:6-p-Toluidinsulfonsäure, durch Eliminirung der NH_2-Gruppe erhalten, giebt ein mit $1^1/_2$ Mol. Wasser krystallisirendes *Kaliumsalz* und ein *Chlorid* vom Schmelzp. 99°. — *1:3:4-Toluoldisulfonsäure* aus der 1:3:4-p-Toluidin-m-sulfonsäure, mittelst der Xanthatmethode erhalten, liefert ein *Kaliumsalz* mit 1 Mol. Wasser und ein *Chlorid*, das aus Benzol mit $^1/_2$ Mol. Benzol in grofsen, bei 60° schmelzenden Prismen und aus Petroläther in Blättchen vom Schmelzp. 111° krystallisirt. *Btz.*

J. Tröger u. P. W. Uhlmann. Oxydationsversuche mit einigen durch die Einwirkung von ortho- resp. para-Toluolsulfonchlorid auf Amidokörper erhaltenen Derivaten[2]). — Durch das verschiedene Verhalten der Toluolsulfonamide gegen oxydirende Agentien angeregt, haben die Verfasser in vorliegender Untersuchung folgende substituirte Toluolsulfonamide in analoger Weise geprüft. — *p-Toluolsulfonanilid* (Schmelzp. 103°) und *o-Toluolsulfonanilid* (Schmelzp. 136°), welche bereits schon früher von F. H. S. Müller[3]) dargestellt waren, lieferten bei der Oxydation mit Permanganat *p-Toluolsulfonamid* vom Schmelzp. 137° bezw. *o-Toluolsulfonamid* vom Schmelzp. 153°. — Das aus p-Toluolsulfonchlorid und p-Amidophenol erhaltene *Condensationsproduct* $C_6H_4.CH_3.SO_2NHC_6H_4OH$

---

[1]) JB. f. 1885, S. 1578. — [2]) J. pr. Chem. [2] 51, 435—453. — [3]) Ber. 12, 1348; JB. f. 1879, S. 753 f.

(Schmelzp. 143°) ergab bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung oder mit Chromsäure als Product die zwischen 270 und 280° sich zersetzende *p-Sulfaminbenzoësäure*, während bei der Oxydation mit Permanganat in neutral gehaltener Lösung die Oxydation nur bis zum p-Toluolsulfonamid (Schmelzp. 137°) ging. Die Oxydation des *Condensationsproductes* von p-Toluolsulfonchlorid und o-Amidophenol vom Schmelzp. 138 bis 139° lieferte dieselben Producte. Auch durch Oxydation des *Condensationsproductes* von Toluolsulfonchlorid und m-Amidophenol (Schmelzp. 157°) konnte nur p-Toluolsulfonamid erhalten werden. In keinem Falle wurden also die erwarteten substituirten Sulfaminbenzoësäuren gewonnen; vielmehr verbrannte stets der in das Sulfonchlorid eingeführte Benzolkern durch Einwirkung des Oxydationsmittels. Die Oxydation des *Condensationsproductes* von p-Toluolsulfonchlorid und Phenylhydrazin, $C_6H_4 . CH_3 . SO_2NH-NHC_6H_5$ (Schmelzp. 150 bis 151°) lieferte keine fafsbaren Producte. *Btz.*

W. P. Wynne und A. Greeves. Die sechs Dichlortoluole und ihre Sulfonsäure [1]). — Sulfonderivate der 1:2:5- und 1:3:4-Dichlortoluole waren bereits früher beschrieben [2]). *1:2:3-Dichlortoluol* wurde auf die drei Arten dargestellt: a) Aus 1:2:5-Nitrotoluidin durch Chloriren, b) aus Lellmann's und Würthner's [3]) 1:2:3-Nitracet-o-toluid (Schmelzp. 158°) und c) aus o-Chlortoluolsulfonsäure durch Nitrirung. Es siedet bei 207 bis 208° (760 mm) und liefert bei der Oxydation eine Dichlorbenzoësäure vom Schmelzp. 164° [4]). Durch Sulfurirung entstehen zwei isomere Säuren, welche mit Hülfe der Baryumsalze getrennt werden können. Die *Säure* aus dem *weniger löslichen Baryumsalz* bildet ein leicht lösliches *Chlorid*, das in radial angeordneten Nadeln (Schmelzp. 45°) krystallisirt und ein *Amid* vom Schmelzp. 221°; die *Säure* aus dem *leichter löslichen Baryumsalze* ist das 1:2:3:5-Derivat und liefert dementsprechend ein in gut ausgebildeten Prismen krystallisirendes *Chlorid* (Schmelzp. 85°) und ein *Amid* (Schmelzp. 183°). — *1:2:4-Dichlortoluol* wurde a) aus m-Toluylendiamin nach Erdmann's Methode [5]), ferner b) aus 1:2:2-Nitro-o-toluidin und c) aus o-Chlortoluolsulfonsäure durch Nitrirung erhalten. Es siedet bei 199 bis 200° (760 mm). Durch Sulfurirung erhält man die 1:2:4:5-Säure, die durch das in breiten Blättchen (Schmelzp. 71°) krystallisirende *Chlorid* und das *Amid* vom Schmelzp. 177°

[1]) Chem. News 72, 58. — [2]) JB. f. 1892, S. 2064. — [3]) JB. f. 1885, S. 784. — [4]) Vgl. Seelig, Ann. Chem. 237, 162; JB. f. 1886, S. 637. — [5]) JB. f. 1891, S. 804.

charakterisirt wird. — *1:2:6-Dichlortoluol* wurde aus dem 1:2:6-Nitro-o-toluidin von Green und Lawson[1]) bereitet. Es siedet bei 199 bis 200° (760 mm) und giebt bei der Oxydation eine bei 139° schmelzende Dichlorbenzoësäure[2]), durch Sulfuriren eine *Säure*, deren in prismatischen Nadeln krystallisirendes *Chlorid* bei 60° und deren *Amid* bei 204° schmilzt. — *1:3:5-Dichlortoluol* wurde aus 1:3:4:5-Dichlor-p-Toluidin nach Lellmann und Klotz[3]), sowie aus 1:2:3:5-Dichlor-o-toluidin gewonnen. Es siedet bei 201 bis 202° (760 mm). Durch Sulfurirung wird eine *Säure* erhalten, deren sehr leicht lösliches *Chlorid* bei 45°, deren *Amid* bei 168° schmilzt. — Um die *Constitution der Dichlortoluolsulfonsäuren* aufzuklären, wurden die Nitroderivate der fünf bekannten Chlortoluolsulfonsäuren dargestellt. 1:2:4-o-Chlortoluolsulfonsäure ergab als Hauptproduct die *1:2:4:5-Nitrosäure;* die daraus bereitete Dichlortoluolsulfonsäure ist identisch mit der aus 1:2:5-Dichlortoluol erhaltenen. 1:2:5-o-Chlortoluolsulfonsäure liefert als Hauptproduct *1:2:4:5-Nitrosäure*, als Nebenproduct die *1:2:3:5-Säure.* — 1:2:3-Nitro-o-toluidin wurde nach Sandmeyer in *Nitro-o-chlortoluol* vom Siedep. 263° (760 mm) übergeführt. Dieser Körper läfst sich zu *1:2:3-o-Chlor-m-toluidin* vom Siedep. 228 bis 229° (760 mm) reduciren, das durch sein bei 132° schmelzendes *Acetylderivat* charakterisirt wird. 1:2:4-Nitro-o-toluidin ergiebt in gleicher Weise das *Nitro-o-chlortoluol*, das in blafsgelben, bei 65° schmelzenden Nadeln krystallisirt, sowie das *o-Chlor-p-toluidin*, das bei 245° (760 mm) siedet und ein bei 85° schmelzendes *Acetylderivat* liefert. — *1:2:5-Nitro-o-toluidin* ergiebt durch Chlorirung bei Gegenwart von Jod ein bei 168° schmelzendes *Chlornitro-o-toluidin.* Dafs in diesem ein 1:2:3:5-Derivat vorliegt, wird durch Ueberführung in das bei 61° schmelzende *1:3:5-Chlor-m-toluidin* und dessen *Acetylderivat* vom Schmelzp. 151° und in die *1:3:5-Dichlorbenzoësäure* (Schmelzp. 182°) bewiesen. Nach Sandmeyer erhält man das entsprechende *Nitrodichlortoluol*, das in blafsgelben Nadeln vom Schmelzp. 83° krystallisirt und sich zu *Dichlor-m-toluidin* (Schmelzp. 88°, Siedep. 292° (760 mm), *Acetylderivat* (Schmelzp. 187°) reduciren läfst. — *1:2:6-Nitro-o-toluidin* liefert ein *Chlor-o-toluidin*, das bei 245° (760 mm) siedet und ein bei 154° schmelzendes *Acetylderivat* liefert. *Btz.*

F. Bender. Ueber die Einwirkung von Alkalien auf p-Nitro-

---

[1]) JB. f. 1891, S. 889. — [2]) Vgl. Claus u. Stavenhagen, Ann. Chem. 269, 228.; JB. f. 1892, S. 1868 ff. — [3]) JB. f. 1885, S. 730.

toluolsulfosäure [1]). — Verfasser stellte fest, daſs das von O. Fischer und Hepp [2]) bei der Einwirkung von Alkali auf *p-Nitrotoluolsulfosäure* erhaltene und von ihnen als Dinitrosostilbendisulfosäure bezeichnete Product kein einheitliches ist, sondern aus einem Gemenge von wenigstens zwei Körpern besteht, von denen aber keiner das Verhalten einer Dinitrosostilbendisulfosäure zeigt; der eine muſs vielmehr seinem Verhalten nach als *Azoxystilbendisulfosäure* bezeichnet werden, in dem zweiten scheint *Dinitrodibenzyldisulfosäure* vorzuliegen, welche aber als ein Zwischenproduct aufzufassen ist, da sie unter bestimmten Bedingungen durch Einwirkung von Alkali sich in Stilbenderivate überführen läſst. Zur Trennung beider Körper wird der nach O. Fischer und Hepp bei der Condensation erhaltene gelbe, krystallinische Niederschlag nach dem Abfiltriren und Abpressen mit 7 Thln. Spiritus, 9 Thln. Wasser und etwas Essigsäure (um einer Reduction durch alkoholisches Natron vorzubeugen) ausgekocht, wobei die Azoxystilbendisulfosäure ungelöst bleibt. Die von derselben abfiltrirte Lösung scheidet beim Erkalten noch etwas Azoxystilbendisulfosäure ab. Nachdem von derselben abfiltrirt ist, wird das Filtrat durch Eindampfen vom Spiritus befreit und heiſs mit Chlorkaliumlösung versetzt. Beim Erkalten krystallisirt aus der Lösung der Dinitrokörper aus, welcher durch Umkrystallisiren oder durch Kochen seiner wässerigen Lösung mit Salpetersäure oder etwas Kaliumbichromat und Schwefelsäure von etwa noch anhaftendem gelben Farbstoff befreit werden kann. Die so erhaltene *Azoxystilbendisulfosäure* löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, ihr *Baryumsalz* ist in Wasser äuſserst schwer löslich. Bei der Reduction derselben mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man Diamidostilbendisulfosäure und bei ihrer Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Dinitrostilbendisulfosäure. Das *Kaliumsalz des Dinitrokörpers* löst sich in Wasser mit wenig intensiver gelber Farbe. Natronlauge fällt die wässerige Lösung sehr leicht. Die Lösung des Dinitrokörpers in concentrirter Schwefelsäure ist orangeroth gefärbt. Bei seiner Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Eisenvitriol und Ammoniak entsteht eine schwer lösliche, diazotirbare, von der Diamidostilbendisulfosäure verschiedene Amidosäure. Die Umwandlung des Dinitrokörpers in färbende Stilbenderivate erfolgt bei mäſsiger Temperatur und mit concentrirter Lauge nur sehr langsam, wesentlich rascher beim Kochen mit verdünnter Lauge. Bei der

---

[1]) Ber. 28, 422—425. — [2]) Ber. 26, 2231; JB. f. 1893, S. 1083 f.

successiven Reduction des Dinitrokörpers mit Eisenvitriol und Natronlauge tritt zugleich Bildung von Stilbenfarbstoffen oder Reduction der letzteren ein. Die so erhaltenen Orangefarbstoffe liefern bei der Reduction Diamidostilbendisulfosäure. *Wt.*

O. Fischer und G. Hepp. Ueber die Einwirkung von Alkalien auf p-Nitrotoluolsulfosäure [1]). — Die Verfasser vertheidigen ihre schon früher [2]) gemachte Annahme, dafs bei der Einwirkung von Natronlauge von bestimmter Concentration auf p-Nitrotoluolsulfosäure *p-Nitrosostilbendisulfosäure* sich bilde, gegen die von F. Bender [3]) ausgesprochene Ansicht, dafs diese Säure p-Azoxystilbendisulfosäure sei, indem sie darauf hinweisen, dafs die Säure genau sechs Wasserstoffatome zur Ueberführung in das farblose Hydrazoderivat bedarf, wonach sie keine Azoxystilbendisulfosäure sein kann. Auch die glatte Oxydation der Säure mit Chromsäure zu p-Dinitrostilbendisulfosäure bestätigt ihre Auffassung als p-Nitrosostilbendisulfosäure, da eine Oxydation von Azoxybenzol zu 2 Mol. Nitrobenzol weder mit Eisessig, noch Chromsäure, noch mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure gelingt. Nach der Annahme von Bender (l. c.) müfste aber die Azoxygruppe der Stilbensulfosäure glatt in zwei Nitrogruppen übergehen. *Wt.*

Gerald T. Moody. Studien über isomere Umlagerung. IV. Aethylbenzolsulfonsäuren [4]). — Bei seinen Studien über die Umwandlungen von o-Sulfonsäuren der Benzolderivate der p-Sulfonsäuren untersuchte der Verfasser auch die Aethylbenzolsulfonsäure. Das rohe, von Kahlbaum bezogene Aethylbenzol wurde durch Ueberführen in das äthylbenzolsulfonsaure Baryum, Umkrystallisiren dieses Salzes, weiteres Ueberführen in das Natriumsalz und Hydrolysiren dieses Körpers gereinigt. Siedep. 135°. Beim Sulfuriren mit Chlorsulfonsäure oder Schwefelsäure entstand stets nur *Aethylbenzol-p-sulfonsäure*, im Gegensatz zu Methylbenzol, das auch reichlich o-Säure liefert. *Aethylbenzol-p-sulfonsaures Baryum* krystallisirt wasserfrei, das entsprechende *Natriumsalz* mit $^1/_2$ Mol. Wasser. Das *Säurechlorid* schmilzt bei 12°. Das *Amid* krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol in sechsseitigen Platten. Schmelzp. 110°. Zur Darstellung von *Aethylbenzol-o-sulfonsäure* wurde p-Bromäthylbenzol dargestellt, dieses sulfurirt und die Säure in das *Baryumsalz* übergeführt, das mit 3 Mol. Wasser in langen, durchscheinenden Platten krystallisirt.

---

[1]) Ber. 28, 2281—2283. — [2]) Ber. 26, 2231; JB. f. 1893, S. 1083 f. — [3]) Ber. 28, 422; siehe das vorangehende Referat. — [4]) Chem. News 70, 197.

Das *Natriumsalz* wurde mit Zinkstaub und Natronlauge reducirt und lieferte das *Natriumsalz der Aethylbenzol-o-sulfonsäure*, das mit einem Molekül Wasser krystallisirt. Das entsprechende *Chlorid* ist ölig, das *Amid* schmilzt bei 97°. Die durch Erhitzen des Chlorids mit Wasser auf 140° darstellbare freie Säure bildet weifse, zerfliefsliche Krystalle. Durch Erhitzen auf 100° wird sie in die p-Säure übergeführt, wobei nur eine Spur Schwefelsäure entsteht. *Btz.*

Paul Seidler in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Schiefs- und Sprengmitteln. D. R.-P. Nr. 78679 [1]). — Gemische von Salzen der Naphtalinsulfosäuren, z. B. von naphtalin-β-monosulfosaurem Natrium mit salpetersauren Salzen, werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird zur Trockne verdampft. Das Gemenge ist stets gleichmäfsig und die Herstellung wenig gefährlich. *Smdt.*

H. Bäckström. Krystallographische Untersuchungen einiger Naphtalinderivate [2]). — I. *Halogenderivate*: *1,2-Dichlornaphtalin*, $C_{10}H_6Cl_2$, Schmelzp. 34,5°, monoklin mit 1,5196 : 1 : ?, $ac = 76^\circ 46'$, tafelförmig oder kurzprismatisch. *1,2-Chlornaphtol*, $C_{10}H_6Cl(OH)$. Schmelzp. 70°, rhombisch, sphenoidisch-hemiëdrisch mit 0,6606 : 1 : 0,3057, lang prismatisch. *1,2-Bromnaphtol*, $C_{10}H_6Br(OH)$, Schmelzp. 83°, rhombisch, wahrscheinlich sphenoidisch-hemiëdrisch mit 0,6694 : 1 : 0,2954, lang prismatisch. *1,2-Jodnaphtol*, $C_{10}H_6J(OH)$, Schmelzp. 90°, rhombisch, den vorigen ganz ähnlich mit 0,7111 : 1 : 0,2872. II. *Derivate der 1,4-Chlor- und Fluornaphtalinsulfonsäure.* Die Chloride $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, Schmelzp. 95° und $C_{10}H_6FSO_2Cl$, Schmelzp. 86°, sind triklin und vollkommen isomorph. *Chlornaphtalinsulfonsäureäthyläther*, $C_{10}H_6ClSO_2OC_2H_5$, Schmelzp. 104°, krystallisirt aus Alkohol monoklin. 1,3281 : 1 : 1,1262, $ac = 80^\circ 59'$, sehr schöne, tafelförmig nach (100) ausgebildete, nach der Orthoaxe stark verlängerte Krystalle. Spaltbarkeit nach (001). *Fluornaphtalinsulfonsäureäthyläther*, $C_{10}H_6FSO_2OC_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol, Schmelzp. 93°, monoklin; 1,3584 : 1 : 1,1049, $ac = 82^\circ 8'$, der Chlorverbindung isomorph und mit dieser Mischkrystalle bildend. *1,4-Nitronaphtalinsulfonsäureäthyläther*, $C_{10}H_6NO_2SO_2OC_2H_5$, krystallisirt aus Aether und Chloroform, Schmelzp. 93°, rhombisch; 0,9234 : 1 : 0,5999, nach (100) flache Prismen nach der Verticalaxe. III. *Derivate der 1,5-Fluornaphtalinsulfonsäure*: Chlorid, $C_{10}H_6FSO_2Cl$, Schmelzp. 122 bis 123°, rhombisch; 0,5321 : 1 : 0,4135, lang prismatische oder tafelförmige nach (001) spaltbare Krystalle.

---

[1]) Patentbl. **16**, 12. — [2]) Zeitschr. Kryst. **24**, 253—273; Ref.: Chem. Centr. **66**, II, 752—753.

Bromid, $C_{10}H_6FSO_2Br$, krystallisirt aus Chloroform, Schmelzp. 145°, rhombisch; 0,5464:1:0,4233, Krystalle, wie beim Chlorid. *Methyläther*, $C_{10}H_6FSO_2OCH_3$, krystallisirt aus Aether, Schmelzp. 118°, rhombisch; 0,8381:1:0,5106, nach der Verticalaxe prismatische Krystalle mit guten Pyramidenflächen. Starke Doppeldrehung. *Aethyläther*, $C_{10}H_6FSO_2OC_2H_5$, Schmelzp. 79°, nach Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether 74°, rhombisch; 0,8825:1:0,5426, langprismatische, denen des Methyläthers ähnliche Krystalle. IV. *Derivate der 1,5-Chlornaphtalinsulfonsäure*: *Chlorid*, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, Schmelzp. 95°, krystallisirt aus Benzol, triklin; 0,9963:1:1,1560, $bc = 32^0 57' 57''$, $ac = 92^0 28' 11''$, $ab = 89^0 47' 1''$, kubische, bisweilen etwas abgeplattete Krystalle. *Methyläther*, $C_{10}H_6ClSO_2OCH_3$, Schmelzp. 89°, monoklin; 1,0741:1:0,6454, $ac = 76^0 54'$, grofse, farblose, nach der Basis prismatische Krystalle. *Aethyläther*, $C_{10}H_6ClSO_2OC_2H_5$, Schmelzp. 46°, monoklin; 1,6785 : 1 : ?, $ac = 68^0 58'$, nach der Orthoaxe ausgezogene, meist dick tafelförmige Krystalle. V. *Derivate der 1,5-Bromnaphtalinsulfonsäure: Chlorid*, $C_{10}H_6BrSO_2Cl$, Schmelzp. 95°, trikline, würfelähnliche, nach (001) spaltbare Krystalle. *Aethyläther*, $C_{10}H_6BrSO_2OC_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol, Schmelzp. 51°, rhombisch; 0,9627:1:1,3327, gute, nach der Basis tafelförmige Krystalle. *Normaler Propyläther*, $C_{10}H_6BrSO_2OCH_2.CH_2.CH_3$, krystallisirt aus Alkohol, Schmelzp. 57,5°, monoklin; 1,1701:1:1,5916, $ac = 84^0 32' 49''$, kurzprismatische oder dick tafelförmige Krystalle. *Isopropyläther*, $C_{10}H_6BrSO_2OCH(CH_3)_2$, krystallisirt aus Isopropylalkohol, Schmelzp. 74°, monoklin; 0,6077:1:0,6155, $ac = 82^0 26' 12''$, tafelförmige, schlecht entwickelte Krystalle. VI. *Derivate der 1,5-Jodnaphtalinsulfonsäure: Chlorid*, $C_{10}H_6JSO_2Cl$, krystallisirt aus Chloroform, Schmelzp. 114°, würflige, trikline Krystalle. *Methyläther*, $C_{10}H_6JSO_2OCH_3$, krystallisirt aus Aethylalkohol, Schmelzp. 59 bis 60°, monoklin; ?:1:0,6131, $ac = 76^0 29'$, nach der Verticalaxe prismatische, etwas tafelförmige Krystalle. *Aethyläther*, $C_{10}H_6JSO_2OC_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol, Schmelzp. 75°, rhombisch; 0,9354:1:1,3568, tafelförmige Krystalle. *Normaler Propyläther*, $C_{10}H_6JSO_2OCH_2CH_2CH_3$, krystallisirt aus n-Propylalkohol, Schmelzp. 67°, rhombisch; 1,0287:1:4436, fast quadratische Tafeln. *Isopropyläther*, $C_{10}H_6JSO_2OCH(CH_3)_2$, krystallisirt aus Isopropylalkohol, Schmelzp. 90°, monoklin; 0,6249:1:0,8852, $ac = 62^0 50' 38''$, gute, nach der Verticalaxe prismatische Krystalle. *1,6-Chlornaphtalinsulfonsäureäthyläther*, $C_{10}H_6ClSO_2OC_2H_5$, Schmelzp. 111°, monoklin; 0,4307:1:?, $ac = 86^0 45'$, lang prismatisch oder dick tafelförmig. *1,6-Nitronaphtalinsulfonsäurechlorid*, $C_{10}H_6(NO_2)SO_2Cl$,

krystallisirt aus Benzol, Schmelzp. 126°, monoklin; 0,9956:1:8308, $ac = 81^{\circ} 28' 15''$, würfelähnlich. *1,8-Chlornaphtalinsulfonsäureäthyläther*, $C_{10}H_6ClSO_2OC_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol, Schmelzp. 67,5°, monoklin; 1,1737:1:1,3045, $ac = 85^{\circ} 47'$, dünne Tafeln oder dickere nach der Orthoaxe ausgezogene. *2,6? Chlornaphtalindisulfonsäurechlorid*, $C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$, Schmelzp. 124,5°, monoklin; 1,1884:1:1,0679, $ac = 80^{\circ} 20' 30''$, kurz prismatische Krystalle. In Bezug auf den Isomorphismus ist besonders interessant, dafs die vier Haloide sich in den dargestellten Salzen bald isomorph vertreten, bald auch nicht. *Btz.*

P. Friedländer. Ueber eine Reaction der α-Nitronaphtalin-3,8-disulfosäure [1]). — Die *α-Nitronaphtalin-3,8-disulfosäure*, $C_{10}H_5(NO_2)(SO_3H)_2$, entsteht beim Nitriren von 1,6-Naphtalindisulfosäure und bildet das Ausgangsproduct für die technisch gewonnene α-Naphtol-3,8-disulfosäure (sogenannte ε-Säure). Das *neutrale Kaliumsalz* $C_{10}H_5(NO_2)(SO_3K)_2$ krystallisirt wasserfrei in kurzen, gelben, in Wasser ziemlich leicht, in verdünnter Kalilauge fast nicht löslichen Nadeln. Das *Calciumsalz* bildet schwach gelb gefärbte, in Wasser leicht lösliche Nadeln, das *Baryumsalz* flache, radiale, in Wasser noch leichter lösliche Nadeln, das *Zinksalz* lange, dünne, fast farblose Krystalle. Das *Blei-* und *Kupfersalz* sind sehr leicht löslich. Durch Kochen mit sehr concentrirter Natronlauge im Ueberschufs wird die α-Nitronaphtalin-3,8-disulfosäure glatt in die *1,4-Nitrosonaphtol-3,8-disulfosäure* übergeführt. Das *basische Natriumsalz* derselben bildet haarfeine, grünschimmernde Nädelchen, das *neutrale Kaliumsalz*, $C_{10}H_5NO_2(SO_3K)_2 . \frac{1}{2}H_2O$, kleine, gelbe, radial gelagerte Nadeln und das *basische Kaliumsalz* grüne Nädelchen. Die entsprechenden basischen und neutralen *Calcium-* und *Baryumsalze* krystallisiren ebenfalls in Nadeln und sind gleichfalls in Wasser sehr leicht löslich. Durch Reductionsmittel wird die 1,4-Nitrosonaphtol-3,8-disulfosäure in die in farblosen, in heifsem Wasser leicht löslichen Nadeln krystallisirende *1,4-Amidonaphtol-3,8-disulfosäure* übergeführt, welche sich weder diazotiren, noch mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen combiniren läfst. Ihre alkalische Lösung färbt sich an der Luft schnell grün. Das *Silbersalz* bildet einen gelblichweifsen, in Wasser unlöslichen Niederschlag; das *Kalium-*, *Baryum-* und *Kupfersalz* sind in Wasser sehr leicht löslich. Durch Einwirkung von Natriumamalgam in schwach saurer oder neutraler Lösung wird aus der Amidosäure eine Sulfogruppe eliminirt unter Bildung

---

[1]) Ber. 28, 1535—1537.

einer in Wasser schwer löslichen, in silberglänzenden Blättchen krystallisirenden *Monosulfosäure.* Bei anhaltender Reduction der Amidosäure in der Wärme erhält man schliefslich 1,4-Amidonaphtol. Bei der Oxydation der Amidosäure entsteht α-Naphtochinon, bei der Einwirkung von Chlorkalk auf die salzsaure Lösung Naphtochinonchlorimid. *Wt.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Dinitrosostilbendisulfosäure. D. R.-P. Nr. 79 241 [1]). — Ein einheitlicher Körper von der Zusammensetzung einer *Dinitrosostilbendisulfosäure* bildet sich beim Behandeln von p-Nitrotoluolsulfosäure mit Natronlauge von mindestens 10° Bé. bei Temperaturen unter 100°. Als ausschliefsliches Product entsteht der neue Farbstoff, wenn man bei ca. 80° mit einer Natronlauge von 17° Bé. arbeitet. Er färbt ungebeizte Baumwolle im Kochsalzbade rothgelb an. *Smdt.*

W. Heffter. Ueber einige Abkömmlinge der Anthracen-p-monosulfosäure und das Anthrathiol [2]). — Verfasser stellte aus dem fabrikmäfsig gewonnenen Natriumsalze der Anthracen-p-monosulfosäure folgende Abkömmlinge dieser Säure dar: Das durch circa einstündiges Erhitzen des feingepulverten und bei 160° getrockneten Natriumsalzes der Anthracen-β-monosulfosäure (20 g) mit Phosphorpentachlorid (15 g) unter Zusatz gleicher Theile Eisessig und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade gewonnene *Anthracen-β-monosulfochlorid*, $C_{14}H_9SO_2Cl$, bildet, aus Toluol krystallisirt, schön kanariengelbe, bei 122° schmelzende, in Eisessig, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht, in Alkohol, Aether und Ligroin wenig lösliche Kryställchen. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht es in das weifse, perlmutterglänzende, in Benzol und Eisessig leicht, in Alkohol und Aether fast gar nicht lösliche, bei 193° schmelzende Blättchen darstellende *Anthrachinonsulfochlorid* über, welches sich mit dem von Mac Houl [3]) gewonnenen als völlig identisch erwies. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° geht das Sulfochlorid in die freie Sulfosäure über. Durch vierstündiges Erhitzen des Sulfochlorids mit alkoholischem Ammoniak auf 150° erhält man das ein hellbraunes, bei 261° schmelzendes, in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol nicht, in Nitrobenzol und Phenol lösliches Krystallpulver bildendes *Anthracensulfamid*, $C_{14}H_9SO_2NH_2$. Das durch Erhitzen des Sulfochlorids mit Anilin in Toluollösung auf 150° gewonnene *Anthracensulfanilid*, $C_{24}H_9SO_2NHC_6H_5$, stellt graue,

---

[1]) Patentbl. 16, 135. — [2]) Ber. 28, 2258—2264. — [3]) Ber. 13, 692.

silberglänzende, bei 201° schmelzende, in Benzol und Aether kaum, in Alkohol in der Wärme, in Eisessig und Phenol leicht lösliche Krystallblättchen dar. *Anthracensulfosäuredimethylanilid*, $C_{14}H_9SO_2C_6H_4N(CH_3)_2$, durch Erwärmen gleicher Theile Sulfochlorid und Dimethylanilin auf dem Wasserbade, Uebersättigen des Reactionsproductes mit Ammoniak und Abtreiben des überschüssigen Dimethylanilins mit Wasserdampf dargestellt, erscheint als grünlicher, bei 165° schmelzender, in Eisessig, Chloroform und Phenol löslicher Niederschlag. Das beim Erwärmen des Sulfochlorids mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade entstehende *Anthracensulfosäurephenylhydrazid*, $C_{14}H_9SO_2NHNHC_6H_5$, krystallisirt aus Eisessig in Wärzchen, welche bei 210° schmelzen. Bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf das Sulfochlorid erhält man das *Tetrabromanthracensulfochlorid*, $C_{14}H_5Br_4SO_2Cl$, in Gestalt eines grünlichgelben, bei 125° schmelzenden, in Benzol, Eisessig und Chloroform leicht, in Alkohol und Aether schwerer, in Ligroin nicht löslichen Pulvers. Bei der Einwirkung von Brom auf das anthracensulfosaure Natrium gewinnt man in gleicher Weise *tetrabromanthracensulfosaures Natrium*, $C_{14}H_5Br_4SO_2ONa.4H_2O$, als ledergelbes, in warmem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol kaum lösliches Pulver. Der *Anthracensulfosäure-Methyläther*, $C_{14}H_9SO_2OCH_3$, wird nach dem Verfahren von Krafft und Roos[1]) durch inniges Verreiben und tagelanges Stehenlassen des Sulfochlorids (3 g) mit wasserfreiem Methylalkohol (1 Liter) bei niederer Temperatur in Form gelblicher, bei 157° schmelzender, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig mit blauer Fluorescenz leichter, in Ligroin fast nicht löslicher Blättchen erhalten. Beim längeren Kochen mit Alkohol und auch beim Erhitzen mit Wasser auf 160° verwandelt er sich in die freie Säure. Der in analoger Weise dargestellte *Anthracenmonosulfosäure-Aethyläther*, $C_{14}H_9SO_2OC_2H_5$, bildet hell lederfarbene, bei 160° schmelzende Blättchen. Der in der gleichen Weise aus dem β-Anthrachinonmonosulfochlorid gewonnene *Anthrachinonsulfosäure-Methyläther*, $C_{14}H_7O_2SO_2OCH_3$, stellt klein krystallinische, weifse, bei 123° schmelzende, in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig leicht, in Aether schwerer, in Ligroin fast nicht lösliche Blättchen dar und wird durch Wasser und Alkohol in die freie Säure übergeführt. Der *Anthrachinonmonosulfosäure-Aethyläther*, $C_{14}H_7O_2SO_2OC_2H_5$, schmilzt bei 125° und gleicht in seinen Eigenschaften völlig dem Methyläther.

---

[1]) Ber. 25, 2255; 26, 2823; JB. f. 1892, S. 2048 f.; f. 1893, S. 1092.

Die freie *Anthracenmonosulfosäure*, $C_{14}H_9SO_2OH$, läfst sich einmal durch vier- bis fünfstündiges Erhitzen des Sulfochlorids mit der dreifachen Menge Wasser auf 140°, ferner durch zweistündiges Erhitzen des Sulfochlorids mit Alkohol auf 120 bis 125°, oder durch 20 stündiges Kochen des Sulfochlorids mit Alkohol auf dem Wasserbade und schliefslich auch durch zwei Monate langes Stehenlassen des Sulfochlorids mit Alkohol bei etwa 20° erhalten. Sie bildet schwach röthlichweifse, in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer, in heifsem Eisessig leicht, in Benzol, Aether, Aceton und Chloroform kaum oder gar nicht lösliche Blättchen. Ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer. Die nach dem Verfahren von Otto[1]) durch Behandeln des in der fünffachen Menge Toluol unter Zusatz von etwa 5 ccm in Wasser gelösten Sulfochlorids (20 g) mit Zinkstaub (8 g) in der Wärme, Erhitzen des so gebildeten anthracensulfosauren Zinks mit 50 ccm einer 20 proc. Sodalösung und Zersetzen des hierbei entstandenen anthracensulfinsauren Natriums mit verdünnter Schwefelsäure gewonnene *Anthracen-β-monosulfinsäure*, $C_{14}H_9SO_2H$, krystallisirt aus Aceton in schwach grünlich gefärbten, weifsen, in Wasser schwer, in heifsem Aceton, Alkohol und Eisessig leicht löslichen Blättchen. Ihre wässerige Lösung röthet Lackmuspapier, durch Oxydationsmittel, selbst an der Luft, wird sie leicht in die Sulfosäure übergeführt. Sie läfst sich auch durch Behandeln des Anthracenmonosulfochlorids mit Natriumsulfitlösung und Natronlauge nach der Gleichung $C_{14}H_9SO_2Cl + Na_2SO_3 + 2NaOH = C_{14}H_9SO_2Na + NaCl + Na_2SO_4 + 2H_2O$ gewinnen. Das *Silbersalz*, $C_{14}H_9SO_2Ag$, bildet einen flockigen, weifsen, selbst beim Kochen nur langsam dunkel werdenden Niederschlag. Das *Anthrathiol (Anthracensulfhydrat)*, $C_{14}H_9SH$, wird durch Reduction des rohen, anthracenmonosulfinsauren Zinks mit Zink und Salzsäure unter starker Kühlung erhalten. Es krystallisirt aus Benzol in leicht gelben, kleinen, in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig einigermafsen, in Aether und Aceton weniger, in Petroläther gar nicht löslichen, vollständig geruchlosen, beim Erhitzen über 220° sich zersetzenden Nadeln. In warmer Kali- und Natronlauge ist es leicht, in Ammoniak weniger löslich und scheidet beim Ansäuern dieser Lösungen sich unverändert wieder ab. Mit Bleiacetat und Sublimat liefert es schöne, gelbe Niederschläge. Das durch Behandeln einer alkoholischen oder eisessigsauren Lösung des Anthrathiols mit einer gleichen Sublimat-

---

[1]) Ber. 9, 1584; 13, 1278, 1286; 26, 2051; JB. f. 1893, S. 236.

lösung gewonnene *Anthrathiolquecksilberchlorid*, $C_{14}H_9SHgCl$, erscheint als kanariengelber, chlorhaltiger Niederschlag, der durch Salzsäure in der Wärme wieder in das Mercaptan und Quecksilberchlorid gespalten wird. *Wt.*

R. Otto und K. Mühle. Notiz über die Darstellung des Aethylidendiphenylsulfons[1]). — Die Verfasser erhielten das zuerst von R. Escales und E. Baumann[2]) aus der Phenylmercaptolbrenztraubensäure gewonnene *Aethylidendiphenylsulfon* aus dem von ihnen früher dargestellten Aethylidendithiophenyl[3]), welches anscheinend quantitativ beim mehrtägigen Erhitzen von Natriumthiophenol mit Aethylidenchlorid im Ueberschufs in alkoholischer Lösung am Rückflufskühler entsteht und ein gelbliches, mercaptanartig riechendes, in Wasser unlösliches, mit Aether, Alkohol und Benzol in jedem Verhältnisse mischbares Oel darstellt. Zur Ueberführung in das Aethylidendiphenylsulfon wird das Aethylidendithiophenyl in dem mehrfachen Volum Eisessig gelöst, die Lösung mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in kleinen Portionen zur Vermeidung einer zu weit gehenden Temperaturerhöhung versetzt, danach bis zum Verschwinden des Manganhyperoxydhydrats mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure behandelt und das dabei ungelöst bleibende Aethylidendiphenylsulfon aus Alkohol umkrystallisirt, oder auch aus der sauren Flüssigkeit mit Aether extrahirt. So gewonnen, zeigt es den Schmelzp. 101 bis 102°. Die Oxydation des Thioäthers bei Gegenwart von etwas Benzol mit einer 3 proc. Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von Schwefelsäure und gelindem Erwärmen vollzieht sich nur äufserst langsam. *Wt.*

R. Otto. Beiträge zur Kenntnifs der Homologen des Aethylendiphenylsulfons und Aethylenditolylsulfons nebst Mittheilungen über das Verhalten von Mercaptanen gegen Halogenalkyle[4]). — Die Abhandlung liefert durch Zusammenstellung der unter Mitwirkung von F. Bormann, O. Schaffair und E. Heydecke ausgeführten Arbeiten eine Fortsetzung der früheren Publicationen des Verfassers über Disulfone[5]). I. *Propylendiphenylsulfon*, $CH_3.CH.SO_2C_6H_5.CH_2.SO_2C_6H_5$. Durch viertägiges Sieden von 1 Mol. Propylenbromid und 2 Mol. benzolsulfinsaurem Natrium unter zeitweiligem Zusatz von alkoholischem Kali. Aus Alkohol, zuletzt aus Aether umkrystallisirt. Schmelzp. 116°. Durch Verseifen wurde daraus

[1]) Ber. 28, 1120—1122. — [2]) Ber. 19, 2814. — [3]) J. pr. Chem. [2] 51, 518. — [4]) Daselbst, S. 285—315. — [5]) JB. f. 1884, S. 1314; f. 1887, S. 1412 ff., 1861 ff.

der bei 46° schmelzende *Phenylsulfonnormalpropylalkohol*, $CH_3.CH.SO_2.C_6H_5.CH_2OH$, erhalten, dessen Constitution dadurch als zweifellos ermittelt wurde, dafs es gelang, durch Reduction mit Natriumamalgam daraus Normalpropylalkohol und daraus Propionsäure und Silberpropionat einerseits, andererseits benzolsulfinsaures Natrium und daraus Phenylmercaptan zu erhalten. Von L. Brugnatelli ausgeführte Krystallmessungen werden mitgetheilt. Der *Benzoësäureester* dieses Alkohols, $CH_3.CHSO_2C_6H_5.CH_2.OC_7H_5O$, schmilzt bei 71 bis 72°. Durch Oxydation des Alkohols mit Permanganat trat Zersetzung unter Abspaltung der Sulfongruppe ein. Als Nebenproduct bei der Verseifung des Propylendiphenylsulfons wird ein wasserunlöslicher Körper, vermuthlich ein *Aether*: $(CH_3.CHSO_2C_6H_5.CH_2)_2O$, erhalten. Mit Ammoniak wird vermuthlich ein *Amin* gebildet; gegen nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung ist das Sulfon indifferent. Das Propylendiphenylsulfon wird auch, wie bereits Stuffer[1]) fand, aus Propylenbromid und Natriumphenylmercaptid und Oxydation des entstandenen Propylendiphenylsulfids erhalten. II. *Propylendi-p-tolylsulfon*, $CH_3.CHSO_2C_7H_7.CH_2SO_2C_7H_7$, in analoger Weise darstellbar. Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz bei 143 bis 144°. III. *Trimethylendiphenylsulfon*, $CH_2SO_2C_6H_5.CH_2.CH_2SO_2C_6H_5$. In entsprechender Weise aus Trimethylenbromid und sulfinsaurem Salz, wenn auch unter Bildung von Nebenproducten (Schwefelsäure), zu erhalten. Löslich in heifsem Alkohol, in Benzol und Chloroform. Schmelzp. 127 bis 128°. Dasselbe Sulfon liefs sich aus dem entsprechenden Thioäther darstellen. Durch Verseifung dieses Sulfons im geschlossenen Rohr bei 120° mit Hülfe von 15 Proc. alkoholischer Natronlauge — unter Anwendung weniger drastischer Mittel gelingt die Verseifung nicht — wurde als secundäres Product der *β-Diphenylsulfonpropyläther*, $(C_3H_6SO_2C_6H_5)_2O$, gewonnen. Aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzp. 85°. Krystallmessungen von Brugnatelli werden angegeben. Gegen nascirenden Wasserstoff verhält sich das Trimethylendiphenylsulfon indifferent. IV. *Trimethylenditolylsulfon*, $CH_2.SO_2C_7H_7.CH_2.CH_2SO_2C_7H_7$, mit etwa 50 Proc. Ausbeute in nämlicher Weise. Aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 124 bis 125°. Durch Verseifen unter ähnlichen Bedingungen wie oben wurde der bei 79 bis 80° schmelzende *β-Ditolylsulfonpropyläther*, $(C_3H_6SO_2C_7H_5)_2O$, gewonnen. V. *Versuche zur Darstellung des Isobutylendiphenylsulfons*, $(CH_3)_2C.SO_2C_6H_5.CH_2SO_2C_6H_5$. Aus Isobutylenbromid

[1]) JB. f. 1890, S. 1967.

und Benzolsulfinsäuresalz in alkoholischer Lösung wurde nur sehr wenig des gesuchten Körpers als dickflüssige Substanz erhalten, die sich mit normaler Natronlauge theilweise verseifen liefs. Aus Isobutylenbromid und Natriumphenylmercaptid wurde statt des zur Sulfondarstellung gewünschten Aethers nur Phenyldisulfid und ein Gas, das theilweise aus Isobutylen bestand, erhalten, woraus auf folgende Reaction zu schliefsen ist: $(CH_3)_2CBr.CH_2Br + 2C_6H_5SNa = 2NaBr + (C_6H_5)_2S_2 + (CH_3)_2C:CH_2$. In ähnlicher Weise reagirten Isobutylenbromid und Natriumtolylmercaptid. Auch Natriumäthylmercaptid lieferte unter Bildung von Aethyldisulfid (Schmelzp. 152 bis 153°) dasselbe Resultat. Dagegen konnte in dem Reactionsproduct von Bleiphenylmercaptid auf Isobutylenbromid neben Phenyldisulfid und Isobutylen auch *Isobutylendiphenylsulfon* vom Schmelzp. 152° nachgewiesen werden. VI. *Pseudobutylendiphenylsulfon*, $CH_3.CHSO_2C_6H_5.CH.SO_2C_6H_5.CH_3$, wird durch mehrtägige Einwirkung von β-Butylenbromid, $CH_3.(CHBr)_2CH_3$, (10 g) auf 16 g benzolsulfinsaures Natrium in alkoholischer Lösung unter zeitweiliger Beseitigung der eintretenden sauren Reaction durch alkoholisches Kali in geringer Ausbeute in Gestalt einer dicköligen Masse erhalten. Mit Natronlauge trat, wenn auch schwierig, Verseifung der einen Sulfongruppe ein. Ein Thioäther konnte aus Pseudobutylenbromid und Natriumphenylmercaptid nicht erhalten werden, vielmehr trat die oben erwähnte Bildung von Alkylen und Disulfid ein. VII. *Amylendiphenylsulfone.* Ein Gemisch von verschiedenen isomeren Amylenbromiden lieferte ein theilweise verseifbares Gemisch von Sulfonen. Amylenbromide mit Natriumphenylmercaptid oder Bleithiophenol lieferten nur Amylene und Phenyldisulfid, wodurch die diesbezüglichen Resultate von Stuffer bestätigt werden. VIII. *Versuche zur Darstellung eines Hexylendisulfons.* Weder die Synthese nach Otto (Hexylenbromid und benzolsulfinsaures Natrium) noch die Versuche, einen Thioäther zu erhalten, führten zum Ziel. IX. *Verhalten des Chloracetols gegen Mercaptide.* Durch Einwirkung von Chloracetol auf Thiophenolnatrium oder besser Bleiphenylmercaptid im geschlossenen Rohre bei 120° trat Bildung eines Oeles ein, das als Thioäther, $CH_3.C(SC_6H_5)_2.CH_3$, anzusprechen ist. X. *Verhalten des Propylidenchlorides.* Dieses Chlorid lieferte unter gleichen Bedingungen ein gelbes, aromatisch riechendes Oel, den Thioäther, $CH_3.CH_2.CH(SC_6H_5)_2$. XI. *Methylenchlorid* ergab mit Natriumphenylmercaptid, entsprechend den Angaben von Fromm[1]),

[1]) JB. f. 1889, S. 1839 f.

das bei 40° schmelzende Dithiophenylmethan, $H_2C(SC_6H_5)_2$, das mittelst Permanganat zu dem Diphenylsulfonmethan, $H_2C(SO_2C_6H_5)_2$, vom Schmelzp. 118 bis 119° oxydirt, sowie weiterhin zu Diphenylsulfondimethylmethan, $(CH_3)_2C(SO_2C_6H_5)_2$, vom Schmelzp. 182° methylirt werden konnte. XII. Uebereinstimmend mit den Angaben anderer Autoren lieferte *Chloroform* und *Natriumphenylmercaptid* im Wesentlichen *Trithioameisensäurephenyläther*, $CH(SC_6H_5)_3$, und als Oxydationsproduct *Methenyldiphenylsulfonphenylsulfid*, $CH(SO_2C_6H_5)_2SC_6H_5$. *Btz.*

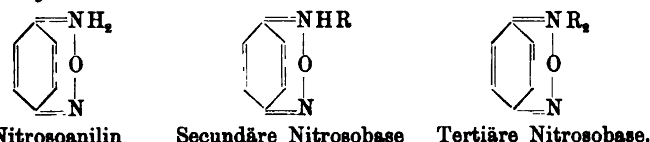
O. Hinsberg[1]). Ueber einige Derivate des Diphenylsulfons und des Phenylnaphtylsulfons II[2]). — Im Verfolg seiner Untersuchung über die Einwirkung von Chinonen auf Benzolsulfinsäure fand Verfasser, dafs Sulfonderivate geben: 1. Benzochinon und die Alkyl- und Halogenderivate desselben, sofern im Benzolkern noch substituirbarer Wasserstoff vorhanden ist; 2. andere Parachinone, z. B. α-Naphtochinon; 3. Orthochinone, z. B. β-Naphtochinon; 4. Chinonimide, z. B. das Naphtolblau. Keine Sulfonderivate geben alle Oxy- und Amidoderivate der oben genannten Chinone, z. B. Anilidichinonanilid, Oxy-α-Naphtochinon, Anilidonaphtochinon u. s. w. Er erhielt *Dioxymethylpropyldiphenylsulfon*, $C_6H_5SO_2C_6H(OH)_2(CH_3)(C_3H_7)$, durch Behandeln einer wässerigen Lösung von Benzolsulfinsäure in der Kälte mit fein gepulvertem Thymochinon. Dasselbe krystallisirt aus wässerig verdünnter Essigsäure in farblosen, bei 136° schmelzenden, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslichen Kryställchen, löst sich unter Salzbildung in Alkali mit gelber Farbe und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Das beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Benzolsulfinsäure im Ueberschufs mit fein gepulvertem β-Naphtochinon in der Kälte entstehende *Dioxyphenylnaphtylsulfon*, $C_{16}H_{12}SO_4$, krystallisirt aus wässerig verdünnter Essigsäure in farblosen oder schwach bräunlich gefärbten, bei ungefähr 185° unter Zersetzung schmelzenden, in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Eisessig leicht löslichen Prismen. Die nach dem Verfahren von Baumann-Schotten gewonnene *Benzoylverbindung*, $C_{16}H_{10}SO_2(OCOC_6H_5)_2$, krystallisirt aus Eisessig in farblosen, bei 178° schmelzenden Blättchen. Beim Behandeln einer wässerigen Benzolsulfinsäurelösung (1 Mol.) in der Kälte mit fein gepulvertem Naphtolblau (1 Mol.) unter Zusatz verdünnter Salzsäure erhält man das *Chlorhydrat des Dimethylaminophenylaminooxyphenylnaphtylsulfons*, $C_{10}H_5(OH)(SO_2C_6H_5)NHC_6H_4N(CH_3)_2$,

[1]) Ber. 28, 1315—1318. — [2]) Ber. 27, 3259; JB. f. 1894, S. 1302 f.

welches aus ätherisch-alkoholischer Lösung in schwach gelb gefärbten, kleinen, bei ca. 220° unter Dunkelfärbung sich zersetzenden, in Alkohol leicht, in Chloroform mäfsig, in Aether und Wasser kaum löslichen Prismen krystallisirt, die sich beim längeren Aufbewahren schwach grün färben. Beim Kochen mit Wasser schmilzt das Chlorhydrat zu einem gelben Oel zusammen. Beim Uebergiefsen des festen Chlorhydrats mit verdünntem Ammoniak oder Sodalösung verwandeln die nahezu farblosen Krystalle sich in grüne Blätter des freien *Dimethylaminophenylamino-oxyphenylnaphtylsulfons*, $C_{24}H_{22}N_2SO_3$. Ob diese grüne Färbung dem Sulfon eigenthümlich ist, oder ob sie von einer beginnenden Oxydation herrührt, mufs dahin gestellt bleiben. Läfst man den Niederschlag des Sulfons einige Zeit mit der alkalischen Flüssigkeit in Berührung, so geht die grüne Farbe in Blau über, was offenbar von der durch Oxydation an der Luft erfolgten Bildung des Sulfochinons, $C_{10}H_5O(SO_2C_6H_5){=}NC_6H_4N(CH_3)_2$, herrührt. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit Kali- oder Natronlauge, so entsteht eine farblose, beim Stehen an der Luft sich rothfärbende Lösung. Demnach sind die Salze des Sulfons, die Alkalisalze und die mit Säuren entstehenden, farblos resp. schwach gelb gefärbt. Ob das freie Sulfon grün gefärbt ist, ist, wie gesagt, noch nicht sicher entschieden. *Wt.*

Aminoderivate.

Otto Fischer. Beiträge zur Kenntnifs der aromatischen Nitrosobasen [1]). — Nach den ausgedehnten Versuchen des Verfassers sind den Nitrosoverbindungen der primären, secundären und tertiären aromatischen Amine die nachfolgenden Constitutionsformeln zu ertheilen, nach denen diese Substanzen als *Chinonimidabkömmlinge* erscheinen:



Nitrosoanilin Secundäre Nitrosobase Tertiäre Nitrosobase.

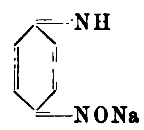
Daneben sind die *tautomeren Formeln* zulässig, die die Nitrosobasen als echte aromatische Verbindungen darstellen und gewisse Reactionen derselben einfacher erklären als die Chinonimidformeln:

---

[1]) Ann. Chem. 286, 145—186.



In den Metallsalzen dieser Nitrosoverbindungen dürfte dagegen das Metallatom an Sauerstoff gebunden sein, so dafs in ihnen Chinonoximsalze vorlägen, wie z. B.:



Ueber die Darstellung und die wesentlichsten Eigenschaften einer Reihe von Nitrosobasen hat der Verfasser schon in früheren Abhandlungen Mittheilungen gemacht, die im experimentellen Theile der vorliegenden Arbeit vervollständigt werden. I. *p-Nitrosoanilin.* Die Base liefert, in alkalischer Lösung benzoylirt, ein *Dibenzoylderivat* der Formel $C_6H_4(NCOC_6H_5)(NOCOC_6H_5)$ (dunkelbraune Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 142°), mit Salicylaldehyd ein *Oxybenzylidenderivat*, das bei 235° erweicht und bei 245° schmilzt. Permanganatlösung oxydirt sie zu p-Nitranilin, nascirender Wasserstoff liefert, ohne dafs Zwischenproducte nachweisbar wären, p-Phenylendiamin. Gegen salpetrige Säure verhält sich die Nitrosobase wie Nitrophenol, indem sie in *p-Amidodiazobenzol* bezw. *Bisdiazobenzol* übergeht. — II. *p-Nitrosoäthylanilin.* Das *Pikrat* der Base schmilzt bei 131°, das hellgrüne *Oxalat* bei 124°, das *Silbernitratdoppelsalz*, $3C_8H_{10}N_2O + AgNO_3$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, dunkelgrüne Blättchen vom Zersetzungspunkt 121°. Das in verdünnt schwefelsaurer Lösung dargestellte *Nitrosamin* (Schmelzp. 81 bis 82°) wird durch Reduction mit Amalgam in einen Azoxykörper:

$$\begin{matrix}C_2H_5\\ON\end{matrix}\!>N-C_6H_4-\underset{\diagdown\;\;\diagup\atop O}{N-N}-C_6H_4-N<\!\begin{matrix}C_2H_5\\NO\end{matrix}$$

übergeführt, enthält mithin die zweite Nitrosogruppe an Stickstoff und nicht an Sauerstoff gebunden. Dem p-Nitrosoäthylanilin entspricht in der Darstellung und dem Verhalten das aus α-Methylnaphtylamin durch die Nitrosaminumlagerung entstehende *α-Nitroso-α-methylnaphtalin* (Base, Zersetzungsp. 157°). Durch Erwärmen mit Diphenyl-m-phenylendiamin geht die Nitrosobase in das *Rosindulin*:

=N—
—N(C_6H_5)— NHC_6H_5
=NCH$_3$

Anilidomethylrosindulin, Schmelzp. 225°,

über. — III. *α-Nitroso-β-naphtylamin.* Die *Salicylaldehydverbindung* dieser Nitrosobase bildet, aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt, grüne Blättchen vom Schmelzp. 270°. — IV. *p-Nitrosoäthyl-o-toluidin.* Die Umlagerung des Nitrosamins erfolgt bei dem Aethyl-o-toluidin so leicht, dafs Nitrosirung und Umlagerung zur Nitrosobase in einer Operation ausgeführt werden kann. In ihrem Verhalten gleicht sie völlig den oben beschriebenen Nitrosoverbindungen. — V. *Nitrosoverbindungen des alkylirten m-Phenylendiamins.* Einen complicirteren Verlauf nimmt die Nitrosirung des Trimethyl-m-phenylendiamins. Zur Darstellung dieser Base eignet sich der folgende Weg:

$$C_6H_4<{}^{N(CH_3)_2}_{NH_2} \longrightarrow C_6H_4<{}^{N(CH_3)_2}_{NHCOCH_3} \longrightarrow C_6H_4<{}^{N(CH_3)_2}_{N(CH_3)(COCH_3)}$$
$$\longrightarrow C_6H_4<{}^{N(CH_3)_2}_{NHCH_3}.$$

Wird die bei 270° unter Atmosphärendruck siedende Base in schwefelsaurer Lösung nitrosirt, so erfährt ein Theil des gebildeten Nitrosamins gleichzeitig Umlagerung zur Nitrosobase. Da aufserdem ein Theil der Trimethylverbindung unter Abspaltung einer Methylgruppe in das symmetrische *Dimethyl-m-phenylendiamin* verwandelt wird, finden sich in der Reactionsmasse die folgenden vier Producte neben einander vor: *1. Trimethyl-m-phenylendiamin-nitrosamin, 2. Dimethyl-m-phenylendiamindinitrosamin, 3. p-Nitrosotrimethyl-m-phenylendiamin, 4. p-Nitrosodimethyl-m-phenylendiamin.* Von denselben scheidet sich das Dinitrosamin bereits während der Nitrosirung als schwer lösliches, in reinem Zustande farbloses Pulver vom Schmelzp. 109 bis 110° aus, während das Mononitrosamin der Originallösung durch Extraction mit Aether entzogen wird. Es bildet ein schwach basisches, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel; sein salzsaures Salz lagert sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol in das Hydrochlorat der p-Nitrobasen um. Zur Isolirung von 3. und 4. wird die von 1. und 2. befreite Lösung mit Pottasche übersättigt, zur Entfernung unveränderter Trimethylbase zweimal ausgeäthert und zur Krystallisation gestellt. Der sich ausscheidende rothe Niederschlag (ca. 40 Proc. vom Gewicht des angewandten Trimethylphenylendiamins) wird

fractionirt aus Benzol krystallisirt. Das Hauptproduct bildet das leicht lösliche *Trimethylderivat* (stahlblaue Prismen vom Schmelzp. 143°), während das zuerst ausfallende *p-Nitrosodimethyl-m-phenylendiamin* (aus Benzol stahlblaue Nadeln, aus Aether rothe Nadeln) nur in untergeordneter Menge gebildet ist. In letzterer Verbindung liegt wahrscheinlich ein Abkömmling des unsymmetrischen Dimethyl-m-phenylendiamins:

$$(CH_3)_2N-C_6H_3\begin{matrix}=NH_2 \\ | \\ O \\ | \\ =N\end{matrix}$$

vor, da sie verschieden ist von der entsprechenden Nitrosobase des *symmetrischen Dimethyl-m-phenylendiamins*:

$$CH_3HN-C_6H_3\begin{matrix}=NHCH_3 \\ | \\ O \\ | \\ -N\end{matrix}$$

Zur Darstellung dieser bei 171° schmelzenden Verbindung geht man vom Monomethyl-m-phenylendiamin aus:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NHCH_3 \\ NH_2\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NHCH_3 \\ NH(COH)\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NHCH_3 \\ N(CH_3)COH\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NHCH_3 \\ NHCH_3\end{matrix}.$$

Die nach dem vorstehend skizzirten Verfahren gewonnene symmetrische *Dimethylbase* siedet bei 277 bis 280°; die Umlagerung ihres bei 109 bis 110° schmelzenden *Dinitrosamins* erfolgt leicht beim Uebergiefsen mit alkoholisch-ätherischer Salzsäure. — VI. *p-Nitrosodiphenyl-m-phenylendiamin.* Diese schon früher beschriebene Nitrosobase wird durch Phenylhydrazin in ein sauerstofffreies Product von der Zusammensetzung $C_{24}H_{21}N_5$ verwandelt, in welchem wahrscheinlich eine Diazoamidoverbindung der Formel $C_6H_3(NHC_6H_5)_2(N{=}N_2HC_6H_5)$ vorliegt. Rosafarbene Krystalle vom Zersetzungspunkt 160°. Zinkstaub und Essigsäure reduciren die Nitrosobase zu dem ebenfalls schon früher beschriebenen *1-Amido-2, 4-diphenyl-m-phenylendiamin* (Schmelzp. 107°). Diese Verbindung zeigt die Charakteristik eines aromatischen o-Diamins, indem sie von organischen Säuren und Aldehyden in Anhydrobasen verwandelt wird. So liefert Kochen mit Essigsäureanhydrid die Acetylanhydrobase:

$$C_6H_3\begin{matrix}-N(COCH_3)(C_6H_5) \\ -N(C_6H_5) > C-CH_3 \\ -N= \end{matrix}$$

(Schmelzp. 165), die beim Kochen mit Schwefelsäure unter Abspaltung der Acetylgruppe in das in Blättchen krystallisirende *Sulfat des Anilido-N-phenyläthenylphenylendiamins* (Schmelzpunkt der Base 115°) übergeht. Salicylaldehyd condensirt sich mit dem Triamin leicht unter Bildung einer Benzylidenverbindung, aus der schon beim Umkrystallisiren aus Benzolalkohol unter Austritt von 2 At. Wasserstoff der Benzimidazolabkömmling (Schmelzp. 190°) hervorgeht. Eine analoge Constitution kommt wahrscheinlich auch dem Condensationsproduct des Triamins mit Schwefelkohlenstoff (gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 208°) zu. — VII. *p-Nitrosophenyl-α-naphtylamin.* Die früheren Angaben über diese Nitrosobase (Schmelzpunkt der Acetylverbindung 81°) werden durch die Beschreibung ihres Reductionsproductes, des *p-Amidophenyl-α-naphtylamins*, ergänzt. Silberglänzende Blättchen vom Schmelzp. 148°, Acetylverbindung, Schmelzp. 192°. Sehr charakteristische, auffallend stark gefärbte Körper sind die Benzylidenverbindungen der Amidobase: Benzaldehydderivat, Schmelzp. 109°; Salicylaldehydderivat, Schmelzp. 135°; m- bezw. p-Nitrobenzaldehydderivat, Schmelzp. 169 bezw. 168°. Charakteristisch ist für die Diaminbase auch ihre leichte Oxydationsfähigkeit; schüttelt man ihre Benzollösung mit Quecksilberoxyd, so wird sie glatt in das bei 128 bis 129° schmelzende *α-Naphtochinonphenyldiimid*:

$=N(C_6H_5)$

$=NH$

verwandelt. *Dd.*

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer, in Grünau bei Berlin. Verfahren zur Abscheidung organischer Basen. D. R.-P. Nr. 83560 [1]). — Um die aus den Nitroverbindungen durch Reduction mit metallischem Eisen entstehenden Basen von den gleichzeitig gebildeten Eisenverbindungen zu trennen, werden letztere, die magnetische Eigenschaften besitzen, durch in dem Gefäfsboden angebrachte Elektromagneten zum raschen Absitzen gebracht. *Smdt.*

C. Paal und H. Jaenicke. Ueber Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe [2]). — Nach den Untersuchungen von C. Paal und F. Kretschmer [3]) erhält man beim Erhitzen von Amidosulfonsäure mit Anilin durch Umlagerung des zuerst gebildeten amido-

---

[1]) Patentbl. 16, 778. — [2]) Ber. 28, 3160—3167. — [3]) Ber. 27, 1241; JB. f. 1894, S. 2212 f.

sulfonsauren Anilins phenylsulfaminsaures Ammonium, und in analoger Weise reagirt die Amidosulfonsäure mit Phenylhydrazin unter Bildung von phenylhydrazidosulfonsaurem Ammonium. Die Verfasser untersuchten nun das Verhalten der Amidosulfonsäure gegen o- und p-Toluidin, α-Naphtylamin, Methylphenyl- und Diphenylhydrazin und fanden, daſs die Säure auf sämmtliche Basen, mit Ausnahme des Diphenylhydrazins, in glatter Weise einwirkt unter Bildung der entsprechenden sulfaminsauren Salze. Bei der Einwirkung von Amylamin auf die Amidosulfonsäure wurde nicht das erwartete Ammoniumsalz, sondern amylsulfaminsaures Amylamin erhalten. Aus dem p-tolyl- und α-naphtylaminsulfosauren Ammonium lieſsen sich durch Salzsäure die freien Sulfaminsäuren abscheiden. Für die schon früher (l. c.) beschriebene Darstellung des *phenylsulfaminsauren Ammoniums*, $C_6H_5-NH-SO_3-NH_4$, hat es sich als zweckmäſsig erwiesen, das Erhitzen der Amidosulfonsäure (1 Thl.) mit dem Anilin (5 bis 6 Thln.) nur kurze Zeit, bis sich eine wieder verschwindende Trübung der Flüssigkeit bemerklich macht, fortzusetzen, weil bei längerem Kochen leicht die Bildung von Nebenproducten erfolgt, zu deren Trennung von dem phenylsulfaminsauren Ammonium sich am besten Methylalkohol eignet, welcher nur das phenylsulfaminsaure Ammonium aufnimmt. Auf Zusatz von Aether zu der filtrirten Lösung erhält man das *phenylsulfaminsaure Ammonium* in weiſsen, atlasglänzenden, bei 152° schmelzenden, in Wasser und Methylalkohol leicht, in kaltem Aethylalkohol schwer, in heiſsem Aethylalkohol leichter löslichen Blättern. Das beim Versetzen von o-Toluidin in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge fein gepulverter Amidosulfonsäure entstehende *amidosulfonsaure o-Toluidin*, $NH_2-SO_3H-NH_2-C_6H_4-CH_3$, bildet farblose, bei 131° schmelzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen und wird durch Alkalien unter Abscheidung von o-Toluidin zersetzt. Wird die Amidosulfonsäure (1 Thl.) aber mit o-Toluidin (5 bis 6 Thln.) erhitzt, so entsteht *o-tolylsulfaminsaures Ammonium*, $CH_3-C_6H_4-NHSO_3NH_4$. Dasselbe stellt concentrisch gruppirte, weiſse Nadeln dar, welche bei 214° anfangen zu sintern und bei 241° schmelzen. Das analog dem o-Toluidinsalz dargestellte *amidosulfonsaure p-Toluidin*, $NH_2-SO_3H-NH_2-C_6H_4-CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, aus Wasser in glänzenden, sich fettig anfühlenden Blättern und schmilzt bei 133°. Das in gleicher Weise wie die Orthoverbindung gewonnene *p-tolylsulfaminsaure Ammonium*, $CH_3-C_6H_4-NHSO_3NH_4$, bildet, aus Alkoholäther krystallisirt, groſse, weiſse, glänzende, in Wasser und Methylalkohol leicht, in Aethylalkohol schwerer lösliche Blätter,

welche bei 206° sintern und bei 215° geschmolzen sind. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* erscheinen in weifsen Blättchen. Das *Baryumsalz*, $(C_7H_8NSO_3)_2Ba . 2H_2O$, bildet weifse, glänzende, flache, 2 Mol. Krystallwasser enthaltende, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln. Ein Blei-, Kupfer-, Silber-, Quecksilbersalz zu erhalten, gelang nicht. Die aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Salzsäure frei gemachte *p-Tolylsulfaminsäure*, $CH_3-C_6H_4-NHSO_3H$, stellt weifse, concentrisch gruppirte, in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol sehr leicht, in mäfsig concentrirter Salzsäure weniger lösliche Nadeln dar, welche, wie manche Sulfonsäuren, keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen. Derselbe liegt zwischen 175 und 190°. Beim längeren Liegen an feuchter Luft, sowie beim Erhitzen im trockenen Zustande auf 100° und ebenso auch beim Erhitzen in wässeriger Lösung zersetzt sich die p-Tolylsulfaminsäure unter Bildung von p-Toluidinsulfat. Wird die p-Tolylsulfaminsäure in wässeriger Lösung mit Natriumnitrit übersättigt, so scheidet sich nach kurzer Zeit *phenylnitrosaminsulfonsaures Natrium*, $C_6H_5-N(NO)SO_3Na$, in kleinen, weifsen, derben Krystallen ab. Das Salz ist aber in trockenem Zustande sehr unbeständig. *Amidosulfonsaures α-Naphtylamin*, $NH_2-SO_3H-NH_2-C_{10}H_7$, erhält man durch Versetzen der Amidosulfonsäure in concentrirt wässeriger Lösung mit der berechneten Menge α-Naphtylamin in alkoholischer Lösung und Zusatz von Aether zu dem Gemisch in glänzenden, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslichen und beim längeren Liegen an der Luft sich oberflächlich violett färbenden Blättern. Das *α-naphtylaminsaure Ammonium*, $C_{10}H_7-NH-SO_3NH_4$, welches in gleicher Weise wie die oben beschriebenen sulfaminsauren Salze gewonnen wird, krystallisirt aus Alkohol in kurzen, zu Drusen vereinigten, farblosen, zugespitzten, in kaltem Wasser und Alkohol nur wenig löslichen, bei 245° schmelzenden Prismen, aus Wasser in glänzenden Blättchen. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_8NSO_3)_2Ba$, wird aus heifsem Wasser in glänzenden Flittern krystallisirt erhalten. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_8NSO_3Ag$, stellt kurze, weifse, sich nach einiger Zeit oberflächlich violett färbende, in siedendem Wasser schwer lösliche Nädelchen dar. Aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes fällt auf Zusatz von Salzsäure die *α-Naphtylsulfaminsäure*, $C_{10}H_7NH-SO_3H$, aus, welche aus Wasser oder Methylalkohol in farblosen, flachen, bei 272° unter Zersetzung schmelzenden, nach einiger Zeit sich schwach violett färbenden Nadeln krystallisirt. Das ebenso wie das eben beschriebene Naphtylaminsalz dargestellte *amidosulfonsaure Methylphenylhydrazin*, $NH_2-SO_3H-C_7H_{10}N_2$, erscheint in glänzenden,

weifsen, bei 106° schmelzenden, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Blättern. Das durch vorsichtiges Erhitzen von Amidosulfonsäure (1 Thl.) mit Methylphenylhydrazin (6 Thln.) erhaltene *methylphenylhydrazidosulfonsaure Ammonium*, $C_6H_5(CH_3)N-NH-SO_3NH_4$, bildet grofse, weifse, glänzende, bei 217° schmelzende, in Wasser und Methylalkohol leicht, in Aethylalkohol etwas schwerer lösliche Blätter. Die Salze dieser Hydrazidosulfonsäure sind sämmtlich in Wasser leicht löslich. Die freie Hydrazidosulfonsäure zu gewinnen, gelang nicht. Das beim Erhitzen von Amidosulfonsäure und Diphenylhydrazin in alkoholischer Lösung entstehende *amidosulfonsaure Diphenylhydrazin*, $NH_2-SO_3H-C_{12}H_{12}N_2$, krystallisirt in weifsen, glänzenden, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslichen, bei 120 bis 121° schmelzenden Nadeln. In Wasser löst sich das Salz unter partieller Dissociation. Das entsprechende hydrazidosulfosaure Ammonium zu gewinnen, gelang auf keine Weise. Erhitzt man Amidosulfonsäure mit Amylamin in concentrirt alkoholischer Lösung, so erhält man *amidosulfonsaures Amylamin*, $NH_2-SO_3H-NH_2-C_5H_{11}$, in grofsen, durchsichtigen, sich fettig anfühlenden, bei 185° schmelzenden, in Wasser und Methylalkohol leicht löslichen Tafeln. Das gleiche Salz entsteht auch, wenn man Amidosulfonsäure mit Amylamin im Ueberschufs zum Sieden erhitzt. Erhitzt man aber Amidosulfonsäure (1 Thl.) mit Amylamin (6 Thln.) im geschlossenen Rohre drei bis vier Stunden auf 190 bis 200°, so tritt die Umlagerung in das sulfaminsaure Salz ein, man erhält aber an Stelle des erwarteten Ammoniumsalzes *amylsulfaminsaures Amylamin*, $C_5H_{11}NHSO_3H-NH_2-C_5H_{11}$, in glänzenden, bei 110° schmelzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Blättchen. *Wt.*

H. Griffiths. Ueber den Einflufs der Temperatur auf die specifische Wärme des Anilins [1]. — Aus den zahlreichen Versuchen des Verfassers ergeben sich die folgenden Zahlen für die *specifische Wärme des Anilins* innerhalb des Temperaturintervalls von 15 bis 52°:

t	Gefunden	Berechnet	*t*	Gefunden	Berechnet
15°	0,5137	0,5137	40	0,5244	0,5244
20	0,5155	0,5156	45	0,5268	0,5269
25	0,5175	0,5176	50	0,5294	0,5294
30	0,5198	0,5198	52	0,5304	0,5305
35	0,5221	0,5221			

[1]) Phil. Mag. 39, 47—77 u. 143.

Die in der dritten Spalte aufgeführten Zahlen sind nach der folgenden Formel berechnet, die die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Anilins von der Temperatur wiedergiebt:

$$S = 0{,}5156 + (t - 20) + 0{,}0004 + (t - 20) + 0{,}000002 \text{ cal.}$$ *Dd.*

Maurice François. Einwirkung von Anilin auf Mercurojodid[1]). — Die Base zersetzt schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen Mercurojodid unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und Bildung der Doppelverbindung $2C_6H_5NH_2 . HgJ_2$: $2HgJ + 2C_6H_5NH_2 = (C_6H_5NH_2)_2HgJ_2 + Hg$. Die Reaction ist indeſs selbst bei Anwendung von überschüssigem Anilin unvollständig, und in Folge dessen beobachtet man den umgekehrten Reactionsverlauf, wenn man Anilin zunächst durch Zugabe von Quecksilberjodid in jene Doppelverbindung verwandelt und dann metallisches Quecksilber zufügt. Dem Gleichgewichtszustand, der sich beim Siedepunkt des Anilins nach wenigen Minuten herstellt (100 g Anilin, 70 g Mercurijodid bezw. 100 g Anilin, 70 g Mercurijodid und 200 g Quecksilber) entspricht ein Gehalt der Lösung von circa 26,2 Proc. Mercurijodid. Eine solche Lösung nimmt beim Erwärmen nochmals reichlich Mercurojodid auf, läſst es aber beim Abkühlen zum gröſsten Theil wieder krystallinisch ausfallen. *Dd.*

W. Körner. Ueber die Darstellung des o-Dibromanilins[2]). — Ueber diese Arbeit ist bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle referirt worden[3]). *Dd.*

E. Bruns. Ueber Darstellung der drei Nitraniline[4]). — Führt man die Nitrirung des Anilins mit Salpeterschwefelsäure bei 0° und unter guter Rührung aus, so verläuft sie ohne Harzbildung. Beim Verdünnen mit Eiswasser scheidet sich zunächst in Folge seiner geringen Basicität nahezu reines o-Nitranilin (10 bis 15 Proc.) ab, dann fällt auf Sodazusatz reines p-Nitranilin (ca. 40 Proc.) und endlich, indem die Farbe der Flüssigkeit von Braun in Gelb umschlägt, reines m-Nitranilin (ca. 40 Proc.) aus. *Dd.*

H. L. Wheeler. Ueber die Bromirung von m-Nitranilin[5]). — Die Regel, wonach der in m-Stellung in das Anilin eintretende Nitrorest keinen Einfluſs ausübt, hat sich nicht bestätigt, während Anilin mit Brom Tribromanilin liefert, gelang es dem Verfasser, ein o-Brommetanitranilin, $C_6H_3NH_2NO_2Br$ (1:3:6), und ein o-Brommetanitracetanilid herzustellen. *o-Brom-m-nitranilin*

---

[1]) Compt. rend. 121, 253—256. — [2]) Gazz. chim. ital. 25, I, 95—97. — [3]) JB. f. 1894, S. 1308. — [4]) Ber. 28, 1954—1955. — [5]) Amer. Chem. J. 17, 697—704.

entsteht bei Einwirkung von Brom auf die in Eisessig gelöste Base. Das Bromderivat scheidet sich als weifses Bromhydrat ab. Die Base bildet goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 139 bis 140°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform. Die Constitution wurde durch Ueberführen in Bromnitrobenzol bewiesen. Das Bromderivat besitzt ebenso wie die Chlorverbindung einen angenehm süfsen Geschmack. Die Salze werden durch Wasser zersetzt, die o-Base ist also schwächer als die p-Brombase. Das Hydrochlorid und das Sulfat sind sehr gut krystallisirt. Durch Acetyliren in Eisessig mit Acetylchlorid und wasserfreiem Natriumacetat wurde *o-Brom-m-nitroacetanilid*, $C_6H_3 . Br . NO_2NH(C_2H_3O)$, in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 180° erhalten, die leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer löslich in Wasser sind. Als Nebenproduct entstand bei der Bromirung auch symmetrisches Tribrom-m-nitranilin vom Schmelzp. 102 bis 103°, das nur sehr schwach basisch ist. Seine Salze zerlegen sich sowohl in Berührung mit Wasser als auch in Berührung mit Alkohol. Das entsprechende Acetylderivat schmilzt bei 169°. Aus 100 g m-Nitranilin wurden 87,5 g o-Bromderivat und 19 g Tribromderivat erhalten, 30 g waren unangegriffen geblieben. Aufserdem scheinen sich geringe Mengen p-Brom-m-nitranilin zu bilden. Dibromderivate konnten in Eisessig nicht erhalten werden. *Mr.*

F. Kehrmann. Ueber die Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf 1-Amino-2,4-dinitrobenzol und seine Analogen[1]. — Schwefelammonium führt das 1,2,4-Dinitranilin in ein Gemisch der beiden vorauszusehenden Diamine über:

$$C_6H_3\begin{cases} NH_2 \ 1 \\ NO_2 \ 2 \\ NO_2 \ 4 \end{cases} \longrightarrow \begin{matrix} NH_2 \ 1 \\ NH_2 \ 2 \\ NO_2 \ 4 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} NH_2 \ 1 \\ NO_2 \ 2 \\ NH_2 \ 4 \end{matrix}$$

Der Umstand, dafs das Paradiaminderivat stärker basisch ist, kann zur Trennung der beiden Isomeren durch fractionirtes Fällen mit Ammoniak benutzt werden. Auch bei anderen analog gebauten Dinitranilinen wurde die Entstehung von Paradiaminen neben Orthodiaminen bei der Reduction mit Schwefelammonium beobachtet. *Dd.*

Baseler chemische Fabrik Bindschedler in Basel. Verfahren zur Darstellung von Anilin-o-sulfosäure (o-Amidobenzolsulfosäure). D. R.-P. Nr. 84141[2]. — p-Bromacetanilid wird mittelst englischer Schwefelsäure durch Erhitzen auf 170 bis 180° in p-Bromanilin-o-sulfosäure übergeführt; diese wird mit Zinkstaub in alkalischer Lösung entbromt. *Smdt.*

---

[1]) Ber. 28, 1707—1709. — [2]) Patentbl. 16, 884.

Hans Kreis. Ueber die Sulfonsäuren des p-Bromanilins und eine neue Methode zur Darstellung des Benzoësäuresulfinids[1]). — Während bisher durch Sulfoniren von p-Bromacetanilid nur die p-Bromanilin-o-sulfonsäure erhalten wurde[2]), gelang es dem Verfasser, durch Eintragen von je 30 g p-Bromacetanilid in 200 g rauchende Schwefelsäure und Erwärmen auf 140 bis 150° die *p-Bromanilin-m-sulfonsäure* darzustellen. Aus verdünnter, wässeriger Lösung in farblosen, stark glänzenden, wasserfreien Prismen, aus concentrirten Lösungen wasserhaltig. Die Constitution wurde durch Entbromen mit Zinkstaub und Natronlauge und Ueberführen der dadurch entstandenen Metanilsäure in Resorcin erwiesen. — Durch Schmelzen von 20 g p-Bromacetanilid mit 10 g englischer Schwefelsäure und Erhitzen auf 170 bis 180° wurde die entweder wasserfrei in Blättchen oder mit 1 Mol. Wasser in Nadeln oder Spiefsen krystallisirende *p-Bromanilin-o-sulfonsäure* in guter Ausbeute erhalten. — Hieraus wurde mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction *p-Bromcyanbenzolsulfonsäure* gewonnen, von der das *K-*, *Na-* und *Ba-Salz* dargestellt wurde. Die Alkalisalze dieser Säure liefern, mit Phosphorpentachlorid auf 120° erhitzt, *p-Bromcyanbenzol-o-sulfonchlorid*, das, aus Benzol und Petroläther umkrystallisirt, bei 90° schmilzt. Der Körper wurde durch Ammoniakgas in *p-Bromcyanbenzol-o-sulfamid*, dessen Schmelzpunkt über 250° liegt, übergeführt und aus diesem durch Verseifen mit Natronlauge das *p-Brombenzoësäuresulfinid*:

$$BrC_6H_3<{CO \atop SO_2}>NH,$$

gewonnen, welches, entgegen früheren Angaben, bei 227,5° schmilzt. — Durch Entbromen konnte aus p-Bromanilin-o-sulfonsäure Anilin-o-sulfonsäure in blafsgelben, rhomboëdrischen Krystallen und daraus die Benzol-o-sulfonsäure in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten werden. Zur Darstellung des *Benzoësäuresulfinids* wurde nach Sandmeyer die *Cyanbenzol-o-sulfonsäure*, daraus das *Cyanbenzol-o-sulfonchlorid* (Schmelzp. 67,5°) und aus diesem das *Cyanbenzol-o-sulfinid* (Schmelzpunkt über 250°) in analoger Weise, wie beim Bromderivat, dargestellt. Das Cyanbenzol-o-sulfamid lieferte durch Verseifung das gesuchte Benzoësäuresulfinid, welches bei 219° zu erweichen beginnt und erst bei 228,5° völlig geschmolzen ist. *Btz.*

L. Simon. Umwandlung eines Anilinsalzes in eine Anilver-

[1]) Ann. Chem. 286, 377—388. — [2]) Borns, Ann. Chem. 187, 368.

bindung[1]). — Nach den Versuchen des Verfassers ist das Verhalten der Phenylglyoxylsäure gegenüber Anilin insofern graduell verschieden von dem der jener Säure nahe verwandten Brenztraubensäure, als jene sich beim Zusammenbringen mit dem Amin zunächst ausschliefslich zu dem Anilinsalz vereinigt. Erst beim Lösen des Salzes in Methylalkohol, Chloroform oder Benzol tritt unter Wasserabspaltung die Bildung der *Anilphenylglyoxylsäure*, $C_6H_5C{=}(NC_6H_5)COOH$, (Blättchen vom Zersetzungsp. 151°) ein, während kochendes Wasser umgekehrt die Anilverbindung wieder in das Anilinsalz zurückverwandelt. Bei höherem Erhitzen verliert die Anilverbindung Kohlendioxyd und liefert Benzylidenanilin. *Dd.*

Jean Walter. Notiz über neue Synthesen von Triphenylmethanfarbstoffen[2]). — Dimethylanilin setzt sich besonders bei Gegenwart von Aluminium- oder Zinkchlorid mit Perchlorameisensäureäther um, je nach der angewandten Menge zu Violett oder *Michler'schem Keton.* Das letztere kann man mit Zinkstaub und Soda in das Hydrat bezw. in das Chlorid überführen. Sowohl das Hydrol als auch das Chlorid lassen sich weiter mit aromatischen Aminen zu Farbstoffen condensiren. Aehnlich wie Perchlorameisensäureester wirkt Chlorameisensäureester und Ameisensäure selbst. *Mr.*

R. Möhlau und A. Neubert. Ueber die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf tertiäre und secundäre aromatische Amine in Gegenwart von concentrirter Salzsäure und Formaldehyd[3]). — Die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dimethylanilin in Gegenwart von Salzsäure und Formaldehyd führt nach früheren Mittheilungen von Möhlau und Fritzsche[4]) zu zwei Farbstoffen, die zunächst als Phenylacridinabkömmlinge angesprochen wurden. Nach neueren Versuchen wird die Constitution dieser Farbstoffe durch folgende Formeln wiedergegeben:

$$C_{24}H_{26}N_4 : [(CH_3)_2N-C_6H_4-CH{=}N-]_2C_6H_4$$

Anhydrodimethyl-p-amidobenzaldehyd-p-phenylendiamin,

$$C_{17}H_{21}N_3 : (CH_3)_2NC_6H_4CH{=}N-C_6H_4N(CH_3)_2$$

Anhydrodimethyl-p-amidobenzaldehyd-p-amidodimethylanilin.

Die Constitutionsauffassung ergiebt sich im Wesentlichen aus der Synthese dieser Farbstoffe, aus Dimethyl-p-amidobenzaldehyd und p-Phenylendiamin bezw. p-Amidodimethylanilin. *Dd.*

---

[1]) Compt. rend. 120, 1174—1177. — [2]) Bull. Soc. ind. Mulhouse 1895, Februar-März; Versiegeltes Heft 1. April 1884; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 326. — [3]) Ber. 28, 324—327. — [4]) Ber. 26, 1043; JB. f. 1893, S. 1818.

O. Dimroth und J. Thiele. Zur Reduction der Nitrobenzylchloride [1]. — o- und p-Nitrobenzylchlorid liefern bei der Reduction mit Zinnchlorür und darauf folgendem Entzinnen der Lösung das *o-* bezw. *p-Diamidobenzylsulfid* [2]. Ueber den Mechanismus der Reaction werden weitere Versuche in Aussicht gestellt. *Dd.*

Otto Fischer. Ueber p-Diamidobenzylsulfid [3]. — Verfasser hatte gleichzeitig mit Dimroth u. J. Thiele [4] gefunden, dafs der früher als p-Amidobenzylalkohol angesehene Körper schwefelhaltig war, indem sowohl das Reductionsproduct des p-Nitrobenzylacetats beim Entzinnen mit Schwefelwasserstoff, als auch der p-Amidobenzylalkohol bei Behandlung mit diesem Gase in *Diamidobenzyldisulfid* übergeht. Verfasser hat nun seine früheren Angaben daraufhin controlirt. p-Nitrobenzylchlorid wurde durch alkolisches Schwefelammon in *p-Dinitrobenzylsulfid* vom Schmelzp. 159° übergeführt und dieses dann mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt und aus dem salzsauren Salze nach dem Entzinnen die Base gewonnen. Das so erhaltene *p-Diamidobenzylsulfid*, $C_{14}H_{16}N_2S$, bildete silberglänzende Blättchen, die bei 105° schmolzen. Die *Benzylidenverbindung*, $C_{28}H_{24}N_2S$, bildet weifse, sternförmige Nadeln, Schmelzp. 95°. *o-Oxybenzylidendiamidobenzylsulfid*, goldgelbe Nadeln, schmilzt bei 176 bis 177°. Die *Zimmtaldehydverbindung* hat den Schmelzp. 158 bis 159°. Die *p-Nitrobenzylidenverbindung*, $C_{28}H_{22}N_4SO_4$, aus den Componenten bei 120° erhalten, krystallisirt aus Eisessig in gelben, bei 173° schmelzenden Nadeln. Der *Sulfoharnstoff* des *p-Diamidobenzylsulfids*, $C_{15}H_{14}N_2S_2$, ist ein schwer löslicher, weifsgelber Körper, der sich nicht in Alkali löst und über 220° schmilzt. Seine basischen Eigenschaften machen Ringbildung wahrscheinlich:

$$S{<}\begin{matrix}CH_2-C_6H_4.NH\\CH_2-C_6H_4.NH\end{matrix}{>}C:S.$$

Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit dem Sulfid auf 130° entsteht das *Phtalid*, $C_{30}H_{20}N_2SO_4$, das aus Eisessig in grofsen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 225° krystallisirt. *p-Dibenzylsulfidtetrazo-α-naphtol* bildet dunkelrothe, bei 198° unter Zersetzung schmelzende Krystalle, die in Wasser unlöslich sind. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich. Der Farbstoff löst sich violett in concentrirter Schwefelsäure. Der *Tetrazofarbstoff* mit *β-Naphtol* bildet aus Chloroformalkohol rothe Krystalle vom Schmelzp. 237°. Unlöslich in Wasser und wässeriger Kalilauge. Lösung in con-

---

[1] Ber. 28, 914—916. — [2] Vgl. O. und G. Fischer, Ber. 28, 879. — [3] Ber. 28, 1337—1341. — [4] Vgl. das vorangehende Ref.

centrirter Schwefelsäure, prachtvoll kirschroth. Der entsprechende *Resorcinazokörper* wird aus Alkohol in Form eines braunen Pulvers gewonnen, das sich in concentrirter Schwefelsäure und in Alkalien gelbbraun löst und bei 211° schmilzt. Sowohl mit Silberlösung, als auch bei energischer Reduction wird der Schwefel herausgespalten und p-Toluidin gebildet. Bei der Condensation mit aromatischen Monaminen entstehen *Diphenylmethanbasen*. *Mr.*

Edmund Thiele und Hugo Weil. Ueber Benzylenimid[1]. — Die bei der Reduction des p-Nitrobenzylchlorids mit der berechneten Menge Zinnchlorür entstehende, als *Benzylenimid* bezeichnete amorphe Substanz besitzt die Zusammensetzung $(C_7H_7N)_4$. Von den vier Stickstoffatomen sind zwei wahrscheinlich secundär; da salpetrige Säure andererseits die Base in eine Diazoverbindung verwandelt, die beim Kochen der Lösung Stickstoff verliert und in ein amorphes Product von der Zusammensetzung $C_{28}H_{22}(NNO)_2(OH)_2H_2O$ übergeht, mufs sie zwei Amidogruppen enthalten. Bei der Einwirkung von Säuren nimmt die Base unter den verschiedensten Bedingungen 1 Mol. Wasser auf, was auf die Anwesenheit einer Methylenbindung hindeutet. Mit p-Nitrobenzaldehyd liefert sie ein undeutlich krystallinisches Condensationsproduct von der Zusammensetzung $(C_{28}H_{22}N)(C_7H_5NO_2)_3$, bei der Zinkstaubdestillation entstehen beträchtliche Mengen von Anilin. *Dd.*

Paul Cohn. Zur Kenntnifs des o-Phenobenzylamins und des Cyklophenylenbenzylidenoxyds[2]. — Die in einer früheren[3] Mittheilung bereits beschriebene aus Phenylindoxazen durch Reduction mit Natrium und Alkohol entstehende Base wird vom Verfasser durch eine *Dibenzoylverbindung*, $C_{27}H_{21}NO_3$, und durch den mittelst Chloräthyl dargestellten *Aethyläther*, $C_{15}H_{17}NO$, näher charakterisirt. Beim Erhitzen des o-Phenobenzylamins mit circa 10proc. Salzsäure bildet sich unter Ammoniakabspaltung in glatter Reaction ein phenolartiges Product von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O$, dem folgende Constitution zugeschrieben wird:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH \\ | \\ O \end{matrix}\right\rangle C_6H_5$$

Cyklophenylenbenzylidenoxyd.

Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in gelben, monoklinen Nädelchen, die bei ca. 170° erweichen und gegen 200° unter Zersetzung schmelzen, ist unlöslich in Mineralsäuren und wird von Alkalien mit brauner Farbe gelöst. Das mit der berechneten

[1]) Ber. 28, 1650—1655. — [2]) Monatsh. Chem. 16, 267—282; Wien. Akad. Ber. 104, 365—380. — [3]) Monatsh. Chem. 15, 645—664; JB. f. 1894, S. 1995.

Menge Natriumäthylat dargestellte braungefärbte Natriumsalz ist ein amorphes Pulver. Essigsäureanhydrid liefert eine *Acetylverbindung* (Nädelchen, die bei 180° erweichen, gegen 190° schmelzen), Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann eine gelbliche *Benzoylverbindung* (krystallinisches Pulver, erweicht bei ca. 150°), Jodäthyl einen schwach gefärbten *Aethyläther* (Schmelzp. 168 bis 170° unter vorherigem Erweichen). Die Bildung dieser Derivate, die sämmtlich alkaliunlöslich sind, ist nur durch die Annahme einer intramolekularen Atomverschiebung zu verstehen, die der Verfasser in folgender Weise formulirt:

$$C_6H_4\langle\overset{CH}{\underset{O}{|}}\rangle C_6H_5 \longrightarrow C_6H_4{=}C(OH){-}C_6H_5.$$

Dd.

W. MacCallum. Ueber einige Derivate des Aethyl-o-toluidins [1]). — *Nitroäthyl-o-toluidin*, $C_9H_{12}N_2O$, $[CH_3 : NHC_2H_5 : NO_2 = 1:2:4]$ [2]), wurde durch Nitriren von Aethyl-o-toluidin mit Salpeter-Schwefelsäure bei 2° erhalten und krystallisirte aus Alkohol in schwach rothen Nadeln vom Schmelzp. 81 bis 82°. Durch Reduction geht es in das *Aethyl-m-toluylendiamin*, $C_9H_{14}N_2$, über, eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 274 bis 275°, die sich an der Luft schnell bräunt. Die Salze sind in Wasser leicht löslich. Lieferte mit Diazobenzolchlorid ein Chrysoidin. Durch Acetyliren wurde aus dem Nitro-o-äthyltoluidin ein in Alkohol sehr leicht lösliches *Acetylderivat*, $C_{11}H_{14}N_2O_3$, erhalten, das bei 90° schmilzt. Die Bromirung in Eisessig ergab ein 194 bis 195° unter Zersetzung schmelzendes *Monobrom-m-nitro-äthyl-o-toluidinhydrobromid*. Die daraus bereitete Base schmolz bei 114°. Durch Einwirkung von Nitrit und Salzsäure auf das Nitroäthyltoluidin in Alkohol wurde ein farbloses Hydrochlorid des *m-Nitro-äthylnitroso-o-toluidins*, $C_9H_{11}N_3O_3$, $[CH_3 : N.(C_2H_5).NO : NO_2 = 1:2:4]$, erhalten, das mit Wasser dissociirte. Das so erhaltene Nitroamin schmolz bei 56° und gab die Liebermann'sche Reaction. Versuche nach Fischer und Hepp, um das Nitrosoamin zu einer kernsubstituirten Nitrosoverbindung zu isomerisiren, waren ergebnifslos, da dabei die Nitrosogruppe glatt abgespalten wurde. Ebenso wenig gelang es, durch wasserabspaltende Mittel zu einem Isoindazol zu gelangen. Nitroäthyl-o-toluidin kuppelte nicht mit diazotirtem o-Toluidin. Auch p-Nitro-o-diazotoluol gab mit Aethyl-o-toluidin eine Amidoazoverbindung vom Schmelzp. 156°. Ebenso giebt m-Nitro-o-diazotoluol

[1]) Chem. Soc. J. 67, 246—251. — [2]) Im Original läfst sich nicht mit voller Bestimmtheit sehen, ob p-Nitro-äthyl-o-toluidin oder, was wahrscheinlicher ist, m-Nitro-äthyl-o-toluidin gemeint ist.

mit derselben Componente eine *Amidoazoverbindung*, $C_{16}H_{18}N_2O_2$. p-Nitro-o-diazotoluol gab mit Nitroäthyl-o-toluidin eine schwach gelbe *Diazoamidoverbindung*, $C_{16}H_{17}O_4N_5$, die bei 125° schmilzt. Dieses *Aethyldiazoamidonitrotoluol* löst sich in Alkohol und Aether und entwickelt beim Erhitzen mit Mineralsäure Stickstoff. Beim Erhitzen mit Eisessig[1]) trat Zerfall in Nitroindazol[2]) und m-Nitroäthyl-o-toluidin ein:

$$NO_2 \; CH_3 \; CH_3 \; -N:N-N(C_2H_5) \; = \; NO_2 \; (CH)\,NH\,N \; + \; C_6H_3 . CH_3 . (NO_2) . NH . C_2H_5 .$$

Ebenfalls wurde aus m-Nitrodiazobenzol und Nitroäthyltoluidin eine *Diazoamidoverbindung*, $C_{15}H_{15}N_5O_4$, vom Schmelzp. 88° erhalten. *Mr.*

Joh. Pinnow. Ueber Derivate des Dimethyl-p-toluidins[3]). — Die Nitrosirung des *o-Nitrodimethyl-p-toluidins* liefert unter Eliminirung einer Methylgruppe als Hauptproduct der Reaction das *Nitrosamin* der secundären Base (Prismen vom Schmelzp. 55°). Aus dem Filtrat davon ist durch Aether das entsprechende, bei 184,5 bis 185,5° schmelzende *Nitramin* zu isoliren und schliefslich wird durch Fällen mit Soda ein *Dinitrodimethyl-p-toluidin* vom Schmelzp. 103,5 bis 104° erhalten. Auch *Dimethyl-p-toluidin* wird durch salpetrige Säure zum Theil nitrosirt, der Hauptsache nach aber in Orthostellung zur Dimethylamidogruppe nitrirt. Zinn und Salzsäure verwandelt die ölige Nitroverbindung in die bei 234° siedende *o-Diaminbase*, die durch das Hydrochlorat (Schmelzp. 192 bis 193°) oder das Quecksilberdoppelsalz (Schmelzp. 205 bis 206°) gereinigt werden kann. Bei der Nitrirung des Dimethyl-p-toluidins mit Salpetersäure in Eisessiglösung erhielt der Verfasser kein einheitliches Product. *Dd.*

Franz Lustig. Ueber einige Amidoderivate des p-Xylols[4]). — Die Anwendung der Gabriel'schen Phtalimidreaction auf das rohe, aus Mono- und Dibromid bestehende Xylylbromid liefert die beiden durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff trennbaren *Phtalimidderivate*, $CH_3C_6H_4CH_2N(C_8H_4O_2)$ (Schmelzp. 117°), und $C_6H_4(CH_2NC_8H_4O_2)_2$ (Schmelzp. 279 bis 280°). Das ersterer Verbindung entsprechende nach Gabriel's Methode dargestellte Monamin nimmt bei der Nitrirung seiner Benzoylverbindung in

---

[1]) Vgl. Heusler, Ber. 24, 4160; JB. f. 1891, S. 1046. — [2]) Witt, Nölting und Grandmougin, Ber. 23, 3635; JB. f. 1890, S. 1110. — [3]) Ber. 28, 3039—3045. — [4]) Ber. 28, 2986—2994.

Metastellung zur Amidomethylgruppe eine Nitrogruppe auf. Schmelzpunkt des *m-Nitro-p-xylylbenzamids* 145 bis 147°. Reduction mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung verwandelt den Nitrokörper in *m-Amido-p-xylylbenzamid* (Schmelzp. 113 bis 114°), Erhitzen mit Salzsäure spaltet aus letzterem die Benzoylgruppe ab und liefert die Diaminbase. Das *Chlorhydrat* derselben schmilzt unter vorheriger Bräunung bei 285°, das *Pikrat* bildet lange Nadeln, die ebenfalls bei 285° schmelzen. Die dem p-Xylylendiphtalimid entsprechende *Diaminbase* ist durch ein *Chlorhydrat*, $C_6H_4(CH_2NH_2HCl)_2 + 1^1/_2 H_2O$, das *Chloroplatinat* (Zersetzungspunkt ca. 250°), und *Pikrat* (Zersetzungspunkt 232°) charakterisirt. In ganz analoger Weise liefert die nitrirte Diphtalimidverbindung (Schmelzpunkt des *Nitro-p-xylylendiphtalimids* 253 bis 255°) eine *Nitrodiaminbase*, deren *Chlorhydrat* die Zusammensetzung $NO_2C_6H_4(CH_2NH_2HCl)_2 + 1^1/_2 H_2O$ besitzt. *Dd.*

Alexander Classen in Aachen. Verfahren zur Darstellung von Jodderivaten des Diphenylamins. D. R.-P. 81928[1]). — Jod wirkt auf Diphenylamin bei Gegenwart eines die frei werdende Jodwasserstoffsäure bindenden Mittels, z. B. Quecksilberoxyd, ein. Die neuen Körper krystallisiren, sind geruchlos und haben vorzügliche antiseptische Eigenschaften. Sie sollen als Ersatz für Jodoform dienen. Dieselben antiseptischen Eigenschaften zeigen die Säurederivate und die Nitrosoverbindungen der neuen Jodproducte. *Smdt.*

George F. Jaubert. Ueber Nitro- und Amidoderivate des p-Ditolylamins[2]). — Die Nitrirung der Base in schwefelsaurer Lösung liefert ein harziges, schwierig zu reinigendes Nitroproduct, das durch Zinkstaub und Eisessig in *m-Amido-p-ditolylamin*,

$$NH\begin{cases} C_6H_3(\overset{4}{C}H_3)(\overset{3}{N}H_2) \\ C_6H_4(\overset{4}{C}H_3), \end{cases}$$

verwandelt wird. Die Base schmilzt bei 71° und besitzt als Farbstoffcomponente technisches Interesse. Nitrirung in Eisessiglösung führt zu einem bei 268° schmelzenden Trinitrokörper von unbekannter Constitution. *Dd.*

A. Benedicenti. Ueber die Einwirkung des Cyanessigesters auf alc.-Tetrahydro-β-naphtylamin[3]). — Die Componenten vereinigen sich bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur unter Abspaltung von Alkohol zu der bei 175 bis 176° schmelzenden

[1]) Patentbl. 16, 553. — [2]) Ber. 28, 1647—1650. — [3]) Ann. chim. farm. 22, 433—440.

Acetylverbindung $C_{10}H_{11}NHCOCH_2CN$. Permanganat oxydirt dieselbe bei Wasserbadtemperatur unter Blausäureentwickelung zu dem Oxalsäureabkömmling $C_{10}H_{11}NHCOCOOH$ (Schmelzp. 163 bis 164°). Läfst man die Einwirkung des Amins auf den Cyanessigester in Gegenwart von Aceton vor sich gehen, so nimmt letzteres an der Umsetzung theil; es resultirt das *Tetrahydronaphtyl-β-cyantrimethylpiperidon*,

CCH_3
H_2C CCN
$(CH_3)_2C$ CO
$N(C_{10}H_{11})$

Nadeln vom Schmelzp. 210 bis 211°). — Die Substanz ist durch keinerlei bemerkenswerthe physiologische Eigenschaften ausgezeichnet. *Dd.*

H. E. Armstrong und W. T. Wynne. Studien über die Constitution von Triderivaten des Naphtalins. Nr. 13. Die α-Naphtylamin-2:2′-disulfonsäure von Freunds deutschem Patent Nr. 27346 [1]). — Das *Natriumsalz der α-Naphtylamin-2:2′-disulfonsäure*, $NH_2C_{10}H_5(SO_3H)SO_3Na + 3H_2O$, wurde nach Freund's Patent dargestellt. Es krystallisirt in Krusten langer, dünner Nadeln und ist leicht löslich in heifsem Wasser. Durch die Hydrazinmethode wird es in *Naphtalin-2:2′-disulfonsäure* verwandelt, welche durch das bei 157° schmelzende *Chlorid* und das bei 114° schmelzende *2:2′-Dichlornaphtalin* charakterisirt wird. Nach der Sandmeyerschen Methode entsteht eine *Chlordisulfonsäure*, deren *Chlorid*, $ClC_{10}H_5(SO_2Cl)_2$, aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in zwei Formen krystallisirt, in Büscheln von kleinen Prismen (Schmelzp. 114°) und in Nadeln vom Schmelzp. 127°. Nach dem Wiedererstarren schmelzen beide Modificationen bei 127°; indessen kann die niedriger schmelzende Modification wieder erhalten werden, wenn man bei etwa 100° die unterkühlte Masse mit einem Krystall der bei 114° schmelzenden Modification berührt. Durch Destillation mit Phosphorpentachlorid wird das Chlorid in *1:3:3′-Trichlornaphtalin* vom Schmelzp. 80,5° umgewandelt. Dadurch wird erwiesen, dafs die Constitution der Säure gleich der von Alén beschriebenen, nämlich die folgende ist:

SO_3H SO_3H
NH_2

Btz.

[1]) Chem. News 71, 254; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1291 ff.

Georg Tobias in Berlin. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1 \beta_1$-Naphtylaminsulfosäure. D. R.-P. Nr. 79132[1]). — Das zuvor gut getrocknete α-naphtylsulfaminsaure Natrium wird in einem geschlossenen Gefäfs, am besten in einem trockenen Kohlensäurestrom so lange auf etwa 185° erhitzt, bis eine Probe nach dem Aufkochen mit Salzsäure beim Uebersättigen mit Natronlauge kein Naphtylamin mehr abspaltet. *Smdt.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung der α_1-Naphtylamin-$\beta_3 \alpha_4$-disulfosäure. D. R.-P. Nr. 83146[2]). — Wird die durch Sulfiren, Nitriren und Reduciren aus der $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtalindisulfosäure darstellbare α_1-Naphtylamin-$\alpha_2 \beta_3 \alpha_4$-trisulfosäure mit Schwefelsäure (50 bis 60° Bé.) am Rückflufskühler gekocht, so wird ohne Aenderung der Amidogruppe lediglich die Sulfogruppe abgespalten und es entsteht die *α_1-Naphtylamin-$\beta_3 \alpha_4$-disulfosäure* (siehe Pat. Nr. 75084[3]). *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Naphtsultamdisulfosäuren. D. R.-P. Nr. 79566[4]). — Naphtylaminsulfosäuren, welche die Amido- und Sulfogruppe in Peristellung zu einander enthalten, werden mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonochlorhydrin erwärmt; es tritt Anhydridbildung zwischen den Perisubstituenten, vielfach auch noch eine weitere Sulfirung ein, und man erhält *Naphtsultamsulfosäuren.* Diese verändern sich weder beim Kochen mit Alkalilauge oder Ammoniak, noch beim Erhitzen mit verdünnten Säuren; schmelzende Alkalien lösen die Bindung zwischen Schwefel und Stickstoff im Sultamring. Aus der *Naphtsultamdisulfosäure S* wird so schliefslich die *$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure* erhalten. Die Naphtsultamsulfosäuren absorbiren in saurer Lösung keine salpetrige Säure, dagegen kuppeln sich alle, mit Ausnahme der Naphtsultamdisulfosäure S, mit Diazoverbindungen. Nach einem weiteren Patent Nr. 84139[5]) gelangt man zu einer *Naphtsultamtrisulfosäure*, wenn man beim Verarbeiten der sauren Lösung der Sulfirungsmasse ein längeres Erhitzen vermeidet. Verwendet man in dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren an Stelle der näher bezeichneten α-Naphtylaminsulfosäuren die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2 \beta_3 \alpha_4$-trisulfosäure, so gelangt man nach dem *Patent Nr. 84140*[6]) zu einer neuen Naphtsultamtrisulfosäure, die zur Herstellung einer Amidonaphtoltrisulfosäure, sowie von Azofarbstoffen dienen soll. *Smdt.*

---

[1]) Patentbl. 16, 128. — [2]) Daselbst. S. 741. — [3]) Daselbst 15, 536; JB. f. 1894, S. 1323. — [4]) Patentbl. 16, 210. — [5]) Daselbst, S. 884. — [6]) Daselbst, S. 884.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Trennung der bei der Sulfirung von $\beta_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure entstehenden β-Naphtylamindisulfosäuren. D. R.-P. Nr. 79243[1]. — Beim Behandeln der β-Naphtylamin-δ-sulfosäure mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte entsteht ein Gemisch von drei β-Naphtylamindisulfosäuren, zu deren Trennung man vortheilhaft die verschiedene Löslichkeit ihrer Natrium- und Kaliumsalze benutzt. Man führt die drei Säuren mittelst Pottasche in die Kaliumsalze über; die *β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure* wird als schwerlösliches neutrales Kaliumsalz zur Abscheidung gebracht. Dann werden die in den Mutterlaugen verbleibenden Kaliumsalze in die Natriumsalze verwandelt; das neutrale Natriumsalz der *β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure* wird abgeschieden, das leichter lösliche *β_1-naphtylamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosaure Natrium* bleibt in Lösung. Man kann auch so verfahren, daſs man nach Abscheidung des Kaliumsalzes der β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure durch weiteres Concentriren der Mutterlaugen die β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure als neutrales Kaliumsalz abscheidet, wobei die letzte Säure in Lösung verbleibt. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von β_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure, -$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure und -$\alpha_1\beta_2\beta_3\beta_4$-tetrasulfosäure aus β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure. D. R.-P. Nr. 81762[2]. — β-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure δ und die durch Sulfurirung daraus entstehende β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure werden mit rauchender Schwefelsäure erhitzt. Dabei entstehen zwei isomere *β_1-Naphtylamintrisulfosäuren der Constitution $\beta_1\beta_2\alpha_3\beta_4$* und $\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4$, die durch ihre Natriumsalze oder Baryumsalze getrennt werden können. Die $\beta_2\beta_3\beta_4$-Trisulfosäure geht beim weiteren Sulfiren in *β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_3\beta_4$-tetrasulfosäure* über, während die $\beta_2\alpha_3\beta_4$-Trisulfosäure nicht weiter verändert wird. Die Ausbeute an Tetrasulfosäure hängt vom Anhydridgehalt der Schwefelsäure ab. Die neuen Säuren sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden. *Smdt.*

O. Kym. Ueber eine neue Bildungsweise secundärer aromatischer Amine[3]. — Der Verfasser hat die Beobachtung von V. Merz, wonach aromatische Halogenverbindungen vom Typus des Brombenzols und aromatische Amine in Gegenwart von Natronkalk bei hoher Temperatur geringe Mengen secundärer Amine

---

[1]) Patentbl. **16**, 149. — [2]) Daselbst, S. 661. — [3]) J. pr. Chem. [2] **51**, 325—335.

liefern, in folgenden Einzelfällen näher studirt: 1. Anilin und α-Bromnaphtalin lieferten bei 350 bis 360° *Phenyl-β-naphtylamin* (Schmelzp. 108°). 2. p-Toluidin und α-Bromnaphtalin gaben in analoger Weise *Tolyl-β-naphtylamin* (Schmelzp. 101 bis 102°). 3. p-Toluidin und p-Dibrombenzol vereinigten sich zu einem bei 138 bis 139° schmelzenden Product der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}N_2$, in dem der Verfasser das Di-p-tolyl-m-phenylendiamin vermuthet. *Dd.*

H. G. Söderbaum. Ueber ein Isomeres des Diphenyloxäthylamins [1]) — Bei der Reduction des Benzoïnoxims mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung entsteht in geringer Menge ein bei 129° schmelzendes basisches Nebenproduct von der Zusammensetzung $C_{14}H_{15}NO$, ein Isomeres des bei 162,5° schmelzenden *Diphenyloxäthylamins*, $C_6H_5-CH(OH)-CH(NH_2)C_6H_5$, das mit dem *Isodiphenyloxäthylamin* aus Benzaldehyd und Glycocoll identisch sein dürfte. *Dd.*

E. E. Slosson. Ueber die Einwirkung von unterbromiger und unterchloriger Säure auf Säureanilide [2]). — Diese vorläufige Mittheilung aus einer Untersuchung, die sich mit den Vorgängen bei der Hofmann'schen Umlagerung der Säurehalogenamide und -alkylamide beschäftigt, berichtet über die Darstellung der folgenden Verbindungen: *Formylchloraminobenzol*, $HCONClC_6H_5$ (Blättchen vom Schmelzp. 43 bis 44°), *Acetylchloraminobenzol* (Schmelzp. 91°), werden am besten mit wässeriger unterchloriger Säure erhalten. *Benzoylchloraminobenzol* (Nadeln vom Schmelzp. 78 bis 80°) entsteht beim Zutropfen einer gesättigten alkoholischen Benzanilidlösung zu einer überschüssigen wässerigen, aus Soda und Chlor bereiteten Hypochloritlösung. Zur Gewinnung der entsprechenden Bromverbindungen empfiehlt sich die Zugabe von gesättigter wässeriger Borsäurelösung zu der aus 14 bis 18 Thln. Aetzkali, 16 Thln. Brom und 140 bis 180 Thln. Wasser dargestellten alkalischen Hypobromitlösung. So wurde aus Acetanilid ein Präparat erhalten, das nach der Titration mit Jodkalium ca. 90 Proc. *Acetbromanilid* neben p-Bromacetanilid enthielt. Das Product ist sehr labil, indem es sich beim Schmelzen (75 bis 80°) oder allmählicher in Berührung mit Wasser in p-Bromacetanilid umlagert. Das gleiche Verhalten zeigt das bei 55 bis 57° schmelzende *Formylbromaminobenzol*. *Dd.*

H. R. Hirst und J. B. Cohen. Methode zur Darstellung der Formylverbindungen aromatischer Amine [3]). — Die Bildung der

[1]) Ber. 28, 2522—2524. — [2]) Daselbst, S. 3265—3270. — [3]) Chem. Soc. J. 67, 829—831.

Formylverbindungen der Anilinbasen vollzieht sich sehr glatt, wenn man das Amin in Eisessiglösung mit Formamid einige Stunden stehen läfst, bezw. — bei secundären Anilinbasen — einige Stunden kocht. Beim Eingiefsen in Wasser wird die Formylverbindung ölig bezw. fest abgeschieden und kann in der üblichen Weise gereinigt werden. *Dd.*

L. Claisen. Einige Bemerkungen und Beobachtungen über das Formanilid und seine Derivate [1]). — Der Verfasser hat früher auf die Möglichkeit hingewiesen, dafs in dem *Formanilid*, CHO $-NHC_6H_5$, eine Oxymethylenverbindung (Enolform) vorliegen dürfte:

$$C_6H_5NH-COH \longrightarrow C_6H_5N{=}C(OH)H.$$

Gegen diese Auffassung spricht indefs seines Erachtens die Thatsache, dafs das Natriumformanilid sich mit Jodalkylen unter ausschliefslicher Bildung von N-Alkyläthern umsetzt. Die von der Enolform sich ableitenden *O-Alkyläther* bilden sich bei der Einwirkung von Orthoameisensäureester auf Anilin, indem die Reaction folgende Phasen durchläuft:

$$\text{I.}\quad 2\,C_6H_5NH_2 + (C_2H_5O)_3CH = C_6H_5N{=}CHNHC_6H_5 + 3\,C_2H_5OH,$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5N{=}CH{-}NHC_6H_5 + (C_2H_5O)_3CH = C_6H_5N{=}CHOC_2H_5 + 2\,C_2H_5OH.$$

Als primäres Product erscheint mithin das *Diphenylformamidin* (Schmelzp. 138 bis 139°), das durch Einwirkung eines zweiten Moleküls Orthoameisenester in *Aethoxymethylenanilin* übergeführt wird. Der Siedepunkt des letzteren liegt bei 212°; er ist um 82° niedriger als der des Formanilids (294°). Diese Erscheinung spricht ebenfalls gegen die Enolformel des Formanilids, denn nach den bei zahlreichen Oxymethylenverbindungen gemachten Erfahrungen liegen die Siedepunkte derselben beträchtlich niedriger als die ihrer o-Alkyläther. Ersetzt man bei der Darstellung des Diphenylformamidins das Anilin durch Phenylhydrazin, so bildet sich als Hauptproduct der Reaction lediglich *Formylhydrazin;* daneben entstehen geringe Mengen von *Formazylwasserstoff*. Für die Gewinnung sämmtlicher genannten Verbindungen giebt der Verfasser genau ausgearbeitete Vorschriften an. *Dd.*

R. Walther. Ueber die Einwirkung von Orthoameisensäureäther auf primäre aromatische Amine [2]). — Der Verfasser beschreibt folgende *Formamidine*, die bei der Einwirkung von Orthoameisensäureester auf das betreffende aromatische Amin bei Wasserbadtemperatur sich bilden:

---

[1]) Ann. Chem. 287, 360—371. — [2]) J. pr. Chem. [2] 52, 429—430.

	Schmelzpunkt
Diphenylformamidin	138 bis 139°
Di-o-nitrophenylformamidin . . .	124 „ 125°
Di-m-nitrophenylformamidin . . .	198 „ 199°
Di-p-nitrophenylformamidin . . .	236 „ 237°
Di-m-bromphenylformamidin . .	135°
Di-tribromphenylformamidin . .	78°
Di-o-tolylformamidin	149°
Di-p-tolylformamidin	141°

Dd.

Wilhelm Vaubel. Berichtigung [1]). — Verfasser macht gegenüber der Beobachtung von C. Blacher [2]), wonach sich Acetanilid und Acet-p-toluid leicht und quanitativ bromiren lassen, Prioritätsansprüche [3]) geltend. *Mr.*

H. L. Wheeler. Ueber die Halogenadditionsproducte der Anilide [4]). — *m-Nitroacetanilid* nimmt bei der Bromirung in Nitrobenzollösung 1 Mol. Brom *additionell* auf, indem ein leicht zersetzliches, gegen 143° schmelzendes *Dibromid* von der Zusammensetzung $C_8H_8N_2O_3Br_2$ entsteht. Da das am Stickstoff methylirte m-Nitroacetanilid sich ebenso verhält, ist anzunehmen, dafs das Brom sich an den Benzolkern angelagert hat. Im Einklang mit dieser Annahme steht der leichte Zerfall der Verbindung in Bromwasserstoff und p-Brom-m-Nitroacetanilid, der beim Erhitzen des Dibromids für sich oder beim Umkrystallisiren aus Wasser erfolgt. *Dd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von ω-Sulfosäuren des Acetanilids und seiner Substitutionsproducte. D. R.-P. 79174 [5]). — Die ω-Halogensubstitutionsproducte des Acetanilids und seiner Substitutionsproducte werden mit einem schwefligsauren Salz in wässeriger Lösung zum Kochen erhitzt, wodurch die löslichen Salze der entsprechenden ω-Sulfosäuren erhalten werden. Das *Natriumsalz der ω-Acetanilidsulfosäure* schmilzt bei 284°, das der *ω-Phenacetinsulfosäure* bei 290°. *Smdt.*

E. Artini. Ueber die Krystallform und die optischen Eigenschaften des Methylacetanilids [6]). — Rhombische Krystalle, aus Methyl-, Aethylalkohol oder Essigsäure; 0,3957 : 1 : 0,8516. *Dd.*

---

[1]) Ber. 28, 3059. — [2]) Daselbst, S. 2359. — [3]) Vgl. J. pr. Chem. [2] 48, 321; JB. f. 1893, S. 1099. — [4]) Amer. Chem. J. 17, 612—619. — [5]) Patentbl. 16, 129. — [6]) Zeitschr. Kryst. 23, 300—301; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 754.

Spiszichino und Conti. Darstellung von Valeranilid mittelst Phosphortrichlorid[1]. — Einem äquimolekularen Gemisch von Valeriansäure und Anilin wird durch allmählichen Zusatz von Phosphortrichlorid unter starker Erwärmung Wasser entzogen, indem die Componenten sich zum *Valeranilid* (Schmelzp. 103 bis 105°) vereinigen. *Dd.*

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont u. Cie. in Winkel a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Lactylderivaten des Methylanilins, Aethylanilins, p-Anisidins und p-Phenetidins. D. R.-P. Nr. 81539[2]. — An Stelle der im Hauptpatent Nr. 70250[3] angegebenen Milchsäure, des Milchsäureanhydrids, Lactids oder der Milchsäureester kann auch das Amid der Milchsäure mit den genannten Basen bis zur Beendigung der Ammoniakentwickelung erhitzt werden. *Smdt.*

Julius Stieglitz. Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Carbodiphenylimid[4]. — Nach früheren Versuchen des Verfassers[5] addirt Carbodiphenylimid bei ca. 200° Alkohol unter Bildung von *Aethylisocarbanilid.* Bedeutend leichter noch werden die Elemente des Natriumäthylats an die Carbimidgruppe (C=NR) angelagert, wenn man die Componenten in alkoholischer Lösung im Kältegemisch zusammengiebt. Das Verfahren liefert gute Ausbeuten, so dafs es zur Darstellung von *Alkylisoharnstoffen* geeignet ist. *Dd.*

W. v. Miller und J. Plöchl. Zur Nichtexistenz stereoisomerer Carbodiphenylimide[6]. — Die Verfasser stellen in Betreff der mehrfach[7] discutirten Isomerieverhältnisse des *Carbodiphenylimids*, $C=(NC_6H_5)_2$, Folgendes fest: Diese Verbindung existirt nur in zwei Formen, von denen die eine, ölige, monomolekular, die krystallisirte, bei 160 bis 161° schmelzende, trimolekular ist. Das monomolekulare Carbodiphenylimid ist äufserst reactionsfähig und zeigt die bekannten Additionsreactionen; es ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Die polymere Form ist schwer löslich und chemisch sehr indifferent; beim Erhitzen zerfällt sie in die einfachen Molekeln, die für sich wie in Lösungen grofse Neigung zeigen, sich wieder zu polymerisiren. *Dd.*

A. Hantzsch und L. Mai. Ueber Phenylimidokohlensäureäther[8]. — Die Verfasser erhielten den *Phenylimidokohlensäure-*

---

[1] Boll. chim. farm. 1895, S. 550; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 37. — [2] Patentbl. 16, 481. — [3] Daselbst 14, 882. — [4] Ber. 28, 573—574. — [5] JB. f. 1894, S. 1313. — [6] Ber. 28, 1004—1012. — [7] Vgl. C. Schall, JB. f. 1894, S. 1312. — [8] Ber. 28, 977—984.

phenylester, $C_6H_5N=C(OC_6H_5)_2$, nach der Gleichung $C_6H_5N=CCl_2 + 2NaOC_6H_5 = 2NaCl + C_6H_5N=C(OC_6H_5)_2$ durch Behandeln von unter Aether befindlichem, granulirtem Natrium mit der entsprechenden Menge Phenol, Lösen des gebildeten Phenolnatriums in Alkohol, Versetzen der Lösung mit Isocyanphenylchlorid und Erhitzen des Gemisches im geschlossenen Rohre auf 100°. Der so gewonnene Phenylimidokohlensäurephenylester bildet würfelähnliche, bei 136° schmelzende, in Aether und kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heifsem Alkohol leichter lösliche Krystalle. Er ist geruchlos, in Wasser unlöslich, von neutraler Reaction und gegen Alkalien sehr beständig, wird aber beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure leicht in Diphenylcarbonat und Anilin gespalten. Die Natriumverbindungen der substituirten Phenole wirken nicht so leicht, wie das Natriumphenolat auf Isocyanphenylchlorid ein. Das zur Darstellung des Phenylimidokohlensäure-p-bromphenylesters verwendete, bei 63,5° schmelzende p-Bromphenol entsteht viel glatter und in besserer Ausbeute, wenn man die Bromirung nicht in essigsaurer Lösung, sondern in Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff vornimmt. Durch Erhitzen des aus demselben gewonnenen p-Bromphenylnatriums in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Isocyanphenylchlorid auf 100° erhält man den bei 106° schmelzenden *Phenylimidokohlensäure-p-bromphenylester*, $C_6H_5-N=C(OC_6H_4Br)_2$, welcher beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Anilin und das bei 171° schmelzende *p-Dibromphenylcarbonat*, $CO(OC_6H_4Br)_2$, gespalten wird. Aus dem Reactionsproducte von Isocyanphenylchlorid und p-Chlorphenolnatrium wurde bei 138° schmelzender *Phenylurethan-p-chlorphenylester*, $CO(-OC_6H_4Cl, -NHC_6H_5)$, erhalten. Analog dem von A. Werner [1]) schon beschriebenen und von Lengfeld und Stieglitz [2]) durch Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Isocyanphenylchlorid bei 0° dargestellten Phenylimidochlorkohlensäureäthylester, $C_6H_5N=C(-Cl, -OC_2H_5)$, wurde der *Phenylimidochlorkohlensäurephenylester*, $C_6H_5N=C(-Cl, -OC_6H_5)$, durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phenolnatrium und Isocyanphenylchlorid gewonnen. Derselbe siedet unter 15 mm Druck bei 180°, unter 22 mm Druck bei 199 bis 200°, schmilzt zwischen 42 und 45° und giebt beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol unter Abspaltung von Salzsäure den bei 124° schmelzenden Phenylurethanphenylester. Zur Darstellung dieses *Phenylurethanphenylesters* wird das Verfahren

[1]) Ber. 25, 38; 26, 1565; JB. f. 1892, S. 1339 ff.; f. 1893, S. 1265 ff. — [2]) Amer. Chem. J. 16, 70; JB. f. 1894, S. 1199 ff.

von Eckenroth zweckmäfsig in der Weise modificirt, dafs man das äquimolekulare Gemisch von Diphenylcarbonat und Diphenylharnstoff nicht nur einmal, sondern wiederholt destillirt, wobei man dann als Destillat fast reinen Phenylurethanphenylester erhält. Der durch Einwirkung von p-Bromphenolnatrium auf Isocyanphenylchlorid gewonnene *Phenylimidochlorkohlensäure-p-bromphenylester*, $C_6H_5N{=}C(-Cl, -OC_6H_4Br)$, schmilzt bei 45°, siedet unter geringer Zersetzung bei 227° unter 23 mm Druck und bei 223° unter 22 mm Druck. Durch Behandeln mit verdünntem Alkohol wird er unter Abspaltung von Salzsäure in den weifse, bei 144° schmelzende Blättchen bildenden *Phenylurethan-p-bromphenylester*, $CO(-OC_6H_4Br, -NHC_6H_5)$, übergeführt. Sowohl aus dem Phenylimidochlorkohlensäurephenylester und p-Bromphenylnatrium, als auch aus dem Phenylimidochlorkohlensäure-p-bromphenylester und Phenolnatrium entstand ein und derselbe, bei 83° schmelzende *Phenylimidokohlensäurephenyl-p-bromphenylester*, $C_6H_5N{=}C(-OC_6H_5, -OC_6H_4Br)$. Wahrscheinlich liegt in demselben ein durch Krystallisation nicht trennbares Gemisch der beiden Stereoisomeren vor. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure wird der Ester unter Abspaltung von Anilin in das bei 101° schmelzende *Monobromdiphenylcarbonat*, $CO(-OC_6H_5, OC_6H_4Br)$, übergeführt. Hieran anschliefsend berichteten die Verfasser noch über einige von ihnen aus Isocyanphenylchlorid und Phenylimidochlorkohlensäureäthern gewonnene Guanidine und Isoharnstoffe. Nach der Gleichung $C_6H_5N{=}CCl_2 + 4C_6H_5NH_2 = C_6H_5N{=}C(NHC_6H_5)_2 + 2C_6H_5NH_2.HCl$ erhielten sie durch Einwirkung von Isocyanphenylchlorid (1 Mol.) auf Anilin (4 Mol.) in ätherischer Lösung bei 144° schmelzendes *Triphenylguanidin*. Das in analoger Weise durch Einwirkung von Isocyanphenylchlorid auf Piperidin gewonnene *s-Phenyldipiperidylguanidin*, $C_6H_5N{=}C(NC_5H_{10})_2$, krystallisirt aus Ligroin in farblosen, bei 84° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Säuren leicht löslichen Säulen. Beim mehrtägigen Stehen einer mit trockenem Ammoniak gesättigten ätherischen Lösung von Phenylimidochlorkohlensäurebromphenylester wurde neben Salmiak *p-Bromdiphenyl-iso-harnstoff*, $C_6H_5N{=}C(-OC_6H_4Br, -NH_2)$, in seideglänzenden, bei 142° schmelzenden, in kaltem Alkohol und Aether ziemlich schwer, in heifsem Alkohol leicht löslichen Schuppen erhalten. Der bei der Einwirkung von Piperidin auf Phenylimidochlorkohlensäurephenylester entstehende *Diphenylpiperidyl-iso-harnstoff*, $C_6H_5N{=}C(-OC_6H_5, -NC_5H_{10})$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, schön ausgebildete, bei 86° schmelzende Krystalle. Der bei der Einwirkung von Piperidin auf den Phenyl-

imidochlorkohlensäure-p-bromphenylester gewonnene *p-Bromdiphenylpiperidyl-iso-harnstoff*, $C_6H_5N{=}C(-OC_6H_4Br, -NC_5H_{10})$, schmilzt bei 91°. *Wt.*

A. Deninger. Eine Abänderung der Methode von Baumann-Schotten[1]). — *Thiocarbanilid* läſst sich nach obiger Methode nur dann acetyliren, wenn die Natronlauge durch *Pyridin* ersetzt wird. 25 g Thiocarbanilid wurden in 100 g Pyridin gelöst, 8 ccm Acetylchlorid langsam hinzugefügt und das Ganze in Wasser gegossen. Die ausgeschiedene gelbe Masse wurde mit Salzsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Das so in guter Ausbeute erhaltene *Monoacetylthiocarbanilid* bildet groſse, viereckige, farblose, durchscheinende Säulen vom Schmelzp. 91°. Das Diacetylderivat konnte nicht rein erhalten werden, weil es beim Umkrystallisiren aus Alkohol eine Acetylgruppe wieder abspaltet. Auch die Darstellung des Monobenzoylderivates gelang nicht, dagegen wurde *Dibenzoylthiocarbanilid* aus 20 g *Thiodiphenylharnstoff*, 50 ccm Pyridin und 22 ccm Benzoylchlorid in sehr guter Ausbeute gewonnen. Es bildet feine, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 160,5°. *Fa.*

Emil Fromm und Ernst Junius. Ueber Phenylmethyldithiobiuret und Phenylmethylthiuret[2]). — Um die Frage zu entscheiden, ob den *Dithiobiureten* die Biuretformel I oder die Sulfhydrylformel II:

$$\text{I.}\quad R{-}NH{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}NH{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}NH_2 \qquad \text{II.}\quad R{-}N{=}\underset{\underset{SH}{|}}{C}{-}NH{-}\underset{\underset{SH}{|}}{C}{=}NH$$

zukommt, wurde die Oxydation des *Phenylmethyldithiobiurets*:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}{>}N{-}CS{-}NH{-}CS{-}NH_2$$

studirt. Diese Verbindung ist das Additionsproduct von Persulfocyansäure an Methylanilin (Schmelzp. 156°). Bei der Oxydation mit Jod in alkoholischer Lösung verbraucht sie 2 Atome Jod, indem sie in *Phenylmethylthiuret*, $C_9H_9N_3S_2$, übergeht. Diese Base ist durch ihr Chlorhydrat (Schmelzp. 232°), Bromhydrat (Schmelzp. 220°) und Jodhydrat (Schmelzp. 190°) charakterisirt. Nach dem Oxydationsverlaufe enthält der Biuretabkömmling mithin zwei Sulfhydrylgruppen, so daſs seine Constitution durch folgendes Symbol auszudrücken sein dürfte:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}{>}N{-}\overset{\overset{SH}{|}}{C}{=}N{-}\overset{\overset{SH}{|}}{C}{=}NH.$$

Dd.

---

[1]) Ber. 28, 1322. — [2]) Daselbst, S. 1096—1101

Emil Fromm und Ernst Junius. Condensation des Phenylmethyldithiobiurets mit Aldehyden und Ketonen [1]). — Für die Condensationsproducte des Phenyldithiobiurets mit Aldehyden und Ketonen hat Fromm die folgenden drei Formeln für möglich gehalten:

$$\text{I.}\quad \underset{\overbrace{\qquad\quad}^{\displaystyle X.C.R}}{C_6H_5N.\overset{SH}{\dot{C}}:N.\overset{SH}{\dot{C}}:N} \qquad \text{II.}\quad C_6H_5N:\overset{SH}{\dot{C}}.N.\overset{SH}{\dot{C}}:N\ (N,N \text{ verbunden durch } X.C.R) \qquad \text{III.}\quad C_6H_5N:\overset{SH}{\dot{C}}.N:\overset{SH}{\dot{C}}.N:C{<}^{X}_{R}.$$

Da beim Phenylmethyldithiobiuret die Condensation im gleichen Sinne wie beim Phenyldithiobiuret verläuft, so ist Formel I auszuschliefsen, da das Phenylmethyldithiobiuret neben dem Phenylrest kein Wasserstoffatom mehr enthält. Zwischen den anderen zwei Formeln läfst sich zur Zeit noch nicht entscheiden. Die Verfasser werden nur die Formel II benutzen und bemerken, dafs beide Formeln bei den theoretischen Betrachtungen, zu welchen diese Arbeit dient, zu den gleichen Resultaten führen. Die Condensation des Phenylmethyldithiobiurets mit Aldehyden und Ketonen verläuft nach der allgemeinen Gleichung:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}{>}N.\overset{S}{\ddot{C}}.\underset{H}{\dot{N}}.\overset{S}{\ddot{C}}.NH_2 + O:C{<}^{X}_{R} = H_2O + \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}{>}N.\overset{S}{\ddot{C}}.N.\overset{S}{\ddot{C}}.NH. \ (N,NH \text{ verbunden durch } X.C.R)$$

Nach Fromm heifsen die so entstehenden Körper *Phenylmethyldithio-aldurete* bezw. *Keturete*, nach Maquenne *α-Phenylmethyl-b-, c-alkyldithiobiurimine.* Die Oxydation des Phenylmethyldithiobiurets verläuft nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}{>}N.\overset{SH}{\dot{C}}:N.\overset{SH}{\dot{C}}:NH + O = \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}{>}N.\overset{S}{\dot{C}}:N.\overset{S}{\dot{C}}:NH + H_2O \ (S\text{—}S).$$

α-Phenylmethyldithiodi-c-methylketuret [α-Phenylmethyl-bc-(2.2-propan)-dithiobiurimin], $C_{12}H_{15}N_3S_2$, bildet sich durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ein Gemisch von Phenylmethyldithiobiuret und Aceton. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 152°, ist in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich, in heifsem Alkohol und alkoholischen Alkalien leicht löslich. Mit Benzaldehyd erhält man in analoger Weise das *α-Phenylmethyldithio-c-phenylalduret [α-Phenylmethyl-b, c-(1.1-benzenmethan)-biurimin]*, $C_{16}H_{15}N_3S_2$ (weifse Krystalle), vom

[1]) Ber. 28, 1102—1113.

Schmelzp. 168°. Die Condensation mit Acetaldehyd mufs in einer Kältemischung vorgenommen werden. Das erhaltene *α-Phenylmethyldithio-c-methylalduret [α-Phenylmethyl-b, c-(1.1.äthan)-dithiobiurimin]*, $C_{11}H_{13}N_3S_2$, krystallisirt aus Chloroform in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 168°, ist unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, sehr wenig löslich in heifsem Alkohol, leichter in heifsem Chloroform. — Bei der Einwirkung von Benzylchlorid und Alkali auf α-Phenylmethyldithiodi-c-methylketuret bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich nach der Gleichung $C_{12}H_{14}NaN_3S_2 + ClC_7H_7 = NaCl + C_{19}H_{21}N_3S_2$ *α-Phenylmethyldithiomonobenzyldi-c-methylketuret*, farblose, quadratische Täfelchen (aus Alkohol) vom Schmelzp. 85°, welche in heifsem Alkohol, Aether, Petroläther, Chloroform löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich sind. Das aus dem Phenylalduret gewonnene *Phenylmethyldithiomonobenzyl-c-phenylalduret* bildet weifse Blättchen vom Schmelzp. 127°, ist in Chloroform leicht, in Alkohol schwer löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich und giebt ein krystallisirtes Monochlorhydrat, $C_{23}H_{21}N_3S_2 . HCl$, welches durch siedendes Wasser gespalten wird. — Beim Kochen des Phenylmethyldithiomonobenzyldi-c-methylketuret mit concentrirter Salzsäure bilden sich Methylanilin, NH_3, Aceton, CO_2, SH_2 und Benzylmercaptan bezw. Benzyldisulfid. Ein anderer Theil des Keturets zerfällt im Sinne der folgenden Gleichung:

$$\begin{array}{l} \ \ S \quad\ \ S.C_7H_7 \\ {}^{C_6H_5}_{CH_3}\!\!>N.\overset{..}{C}.N.\dot{C}:N + 3H_2O = C_6H_5.NH.CH_3 + NH_3 + (CH_3)_2CO \\ \ \diagdown\!\!\diagup\ \\ C(CH_3)_2 \qquad\qquad\qquad + S:C(OH).NH.CO.SC_7H_7. \end{array}$$

Die gebildete Estersäure ist sehr unbeständig und wurde als solche nicht isolirt. Unter dem Einflusse der Salzsäure reagirt sie mit dem gleichzeitig entstandenen Benzylmercaptan unter Bildung des beständigen *Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylesters* nach folgender Gleichung:

$$NH\begin{cases} CS.OH \\ C\!\!\begin{array}{l}\lessgtr O \\ \ \ SC_7H_7\end{array} \end{cases} + HSC_7H_7 = H_2O + HN<\begin{matrix} CSSC_7H_7 \\ COSC_7H_7 \end{matrix}.$$

Der letztgenannte Ester, $C_{16}H_{15}NOS_3$, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, säulenförmigen Nadeln vom Schmelzp. 144 bis 145°. Er löst sich leicht in kaltem Chloroform, Aether, Aceton, schwerer in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Petroläther, gar nicht in Wasser und wässerigen Alkalien. Seine Constitution wird durch die Zersetzung mit alkoholischem Ammoniak erwiesen, bei welcher er in das von Wunderlich und Hecht beschriebene *Mono-*

thiobiuret, $HN<^{CSNH_2}_{CONH_2}$, vom Schmelzp. 168° und 2 Mol. Benzylmercaptan zerfällt. Dafs die Anwesenheit von Benzylmercaptan die Ursache der Bildung des Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylesters ist, läfst sich durch die Spaltung des Phenylmethyldithiomonobenzylphenylaldurets erweisen. Hier tritt unter den Spaltungsproducten statt des Acetons Benzaldehyd auf, welcher, wie E. Baumann[1]) gezeigt hat, viel energischer auf die Mercaptane reagirt, als die Ketone. Demzufolge nimmt der Benzaldehyd alles auftretende Benzylmercaptan in Anspruch und bildet damit unter dem Einflufs der Salzsäure nach der Gleichung: $C_6H_5.CHO + 2HSC_7H_7 = H_2O + C_6H_5.CH(SC_7H_7)_2$ das *Benzylmercaptal des Benzaldehyds*, welches aus Alkohol in langen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 64° krystallisirt und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure das von Laves beschriebene Benzylidendibenzylsulfon vom Schmelzp. 213° liefert. In Ermangelung von Benzylmercaptan aber zerfällt alle etwa intermediär gebildete Estersäure vollständig und es läfst sich auch nicht die geringste Spur von Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester unter den Spaltungsproducten nachweisen. Wird aber das Monobenzylalduret unter Hinzufügung von 3 Mol. Benzylmercaptan der Spaltung unterzogen, so ist genügend Mercaptan vorhanden, sowohl zur Bildung des Mercaptals als auch zur Bildung des Imidodicarbonsäureesters. In der That gelingt es jetzt, aus dem Reactionsproducte neben dem Mercaptal den Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester zu isoliren. *Min.*

Emil Fromm. Benzylchlorid als Entschwefelungsmittel. Ueber einige Abkömmlinge des Cyanamids[2]). — Werden *Sulfoharnstoffe* oder *Thiobiuretabkömmlinge* in alkalischer Lösung mit Benzylchlorid behandelt, so tritt eine völlige oder theilweise Entschwefelung derselben ein, wie in folgenden Beispielen festgestellt wurde: I. *Phenylsulfoharnstoff* und Benzylchlorid liefern *Cyananilid*:

$$\begin{matrix}C_6H_5NH \\ H_2N\end{matrix}\!\!>CS + 2NaOH + 2C_7H_7Cl = \begin{matrix}C_6H_5NH \\ N\end{matrix}\!\!\geqslant C + (C_7H_7)_2S + 2NaCl + 2H_2O.$$

Aus der alkoholisch-alkalischen Lösung scheidet sich das Benzylsulfid direct ab, während das entschwefelte Product durch Salzsäure niedergeschlagen wird. Ganz analog verläuft auch die Entschwefelung des *Diphenylsulfoharnstoffs*; das primär entstandene *Carbodiphenylimid* geht durch Wasseraufnahme weiter in

[1]) Ber. 19, 2803. — [2]) Ber. 28, 1302—1308.

Diphenylharnstoff über. II. Complicirter ist der Reactionsverlauf bei dem *Phenyldithiobiuret* bezw. dessen Methylderivat:

$$\underset{\text{Phenyldithiobiuret}}{C_6H_5N{=}\overset{\overset{SH}{|}}{C}{-}NH{-}\overset{\overset{S}{\|}}{C}{-}NH_2} + 3\,NaOH + \underset{\text{Benzylchlorid}}{3\,C_7H_7Cl}$$

$$= \underset{\text{Phenyl-}\psi\text{-benzylthioharnstoffcyanid}}{C_6H_5N{=}CS(C_7H_7){-}NH{-}C{\equiv}N} + 3\,NaCl + 3\,H_2O + \underset{\text{Benzylsulfid.}}{(C_7H_7)_2S}$$

Ueberschüssiges Alkali hält den gebildeten Thioharnstoffabkömmling zunächst in Lösung; auf Zusatz von Salzsäure fällt er krystallinisch (Schmelzp. 190°) aus. Seine Constitution ergiebt sich aus dem Zerfall, den er beim Kochen mit Salzsäure erleidet:

$$\underset{\text{Phenyl-}\psi\text{-benzylthioharnstoffcyanid}}{C_6H_5N{=}CS(C_7H_7){-}NH{-}C{\equiv}N} + 2\,H_2O = \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2}$$

$$+ \underset{\text{Allophansäurethiobenzylester.}}{OC{-}S(C_7H_7){-}NH{-}CO{-}NH_2}$$

Der Mechanismus dieser Schwefelentziehung durch Benzylchlorid und Alkali dürfte so zu interpretiren sein, dafs Alkali zunächst eine Abspaltung von Schwefelwasserstoff veranlafst. Das gebildete Sulfid wird dann durch Benzylchlorid zu Kochsalz und dem unlöslichen Benzylsulfid umgesetzt. *Dd.*

Carl Böttinger. Ueber einige Abkömmlinge des α-Naphtylamins [1]). — *Bernsteinsäure* und *α-Naphtylamin.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure (1 Mol.) mit α-Naphtylamin ($1^1/_2$ Mol.) im Oelbade nicht über 175° entsteht neben alkohollöslichem *Succinnaphtil*, das selbst in kochendem, absolutem Alkohol sehr schwer lösliche *Succinnaphtalid*, $(C_4H_4O_2)(NHC_{10}H_7)_2$. Es schmilzt bei 275° unter theilweiser Zersetzung, ist aber beim Erhitzen im Vacuum unzersetzt flüchtig. Mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 140° erhitzt, liefert es ein aus Alkohol in schweren, glänzenden, ein wenig gelb gefärbten Doppelpyramiden krystallisirendes *Succindiacetylnaphtalid*, welches bei 122° schmilzt. Daneben scheiden sich farblose, bei leisem Druck zu Pulver zerfallende Nadeln aus, die den Schmelzpunkt des Succinnaphtils besitzen, aber aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnten. Das *Succinnaphtil*, $(C_4H_4O_2)NC_{10}O_7$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Prismen und derben Tetraëdern. Beide Formen scheinen in einander überzugehen und schmelzen zwischen 151,5 und 153°. Aus einer heifsen Lösung der Tetraëder in verdünntem Alkohol scheiden sich zuerst Prismen, dann Tetraëder ab; letztere vergröfsern, in sehr verdünnte

[1]) Chemikerzeit. 19, 2080—2082; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1322.

Lösungen eingelegt, ihr Volumen. Wird das rohe Succinnaphtil mit alkoholischer Natronlauge erwärmt, so entsteht das Natriumsalz der *α-Naphtalidobernsteinsäure.* Aus Lösungen von Bernsteinsäure und α-Naphtylamin in Alkohol scheiden sich die entsprechenden Salze ab. Bei dem Verhältnifs von 1 Mol. Säure und 2 Mol. Base krystallisiren grofse, vierseitige, an einer Ecke schräg abgestumpfte Tafeln aus; wird nur 1 Mol. der Base verwendet, so entstehen geschichtete, tafelartige Krystalle mit zerklüfteten Conturen. Beide Formen werden bei 164° teigig und schmelzen bei 179 bis 180°. — *Brenzweinsäure* und *α-Naphtylamin.* Nach Ladenburg soll der Schmelzpunkt der Brenzweinsäure bei 117° liegen. Diesen Schmelzpunkt zu erreichen, gelang dem Verfasser nicht. Er konnte aber in der Schmelze haarfeine Nadeln beobachten, die bei 117° sich verflüchtigten. Beim Erhitzen von Brenzweinsäure und α-Naphtylamin (im Verhältnifs von 2 zu 5 Gewichtsthln.) im Oelbade auf 150°, entsteht neben geringen Mengen des *Dinaphtalids* hauptsächlich das *Naphtil der Brenzweinsäure.* Durch Umkrystallisiren sind die beiden Verbindungen nicht zu trennen. Es gelingt dies aber, wenn das rohe Naphtil mit schwacher alkoholischer Natronlauge in das Salz der entsprechenden *Naphtalidosäure* übergeführt und das Reactionsgemisch mit Aether behandelt wird. Das *Brenzweinsäuredinaphtalid* ist darin ganz unlöslich; aus kochendem, absolutem Alkohol krystallisirt es in langen, haarfeinen, bei 243 bis 244° schmelzenden Nadeln. Das *Brenzweinsäurenaphtil* krystallisirt aus Alkohol in derben, weifsen Krystallen. Die aus ihm durch alkoholisches Alkali entstehende *Naphtalidobrenzweinsäure* bildet lange, weifse, bei 160 bis 161° schmelzende Nadeln. — *Glycolsäure* und *α-Naphtylamin.* 3,7 g Glykolsäure wurden mit 8 g α-Naphtylamin drei Stunden lang im Oelbade auf 150° erhitzt. Aus der alkoholischen Lösung der Schmelze scheidet sich das *Glycolsäurenaphtalid* in Krystallen ab, die in reinem Zustande vierseitige Tafeln vom Schmelzp. 126 bis 127° darstellen. — *Weinsäure* und *α-Naphtylamin.* Bei der Schmelze darf die Temperatur 170° nicht überschreiten. Das in kochendem Alkohol ziemlich schwer lösliche *Weinsäuredinaphtalid* liefert bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid das in Alkohol schwer lösliche, in weifsen Nadeln krystallisirende, bei 243 bis 244° schmelzende *Weinsäuretetracetylnaphtalid.* In concentrirter Schwefelsäure löst sich dasselbe unter Zerfliefsen; bei höherer Temperatur tritt Bräunung unter Kohlenoxydabspaltung ein. Das Naphtalid, wie das Acetylderivat lösen sich in warmer verdünnter Natronlauge; letzteres anscheinend unter Zersetzung. — *Citronen-*

säure und *α-Naphtylamin.* Das Trinaphtalid konnte nicht erhalten werden. Die Schmelze wurde in warmem Alkohol gelöst, die Lösung mit Salzsäure versetzt und in viel Wasser gegossen. Das sich abscheidende gelblichweiſse Pulver wurde getrocknet und mit kaltem, wässerigem Ammoniak ausgezogen. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Salzsäure das *Citronensäuredinaphtalid*, das aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln krystallisirt. Wird der Rückstand vom ammoniakalischen Auszuge mit verdünnter Natronlauge gekocht, so entweicht etwas Naphtylamin, während ein Harz zurückbleibt; aus der alkalischen Lösung scheidet sich das Natriumsalz des Dinaphtalids aus und aus dem Filtrat davon fällt Salzsäure bräunliche Flocken. *Smdt.*

Jean Wieſs in Karlsruhe. Verfahren zur Darstellung von α- und β-Naphtylglycin. D. R.-P. Nr. 79861 [1]). — Die Darstellung des Naphtylglycins aus Naphtylamin und Monochloressigsäure liefert wesentlich bessere Ausbeute, wenn man das in Essigsäure gelöste, z. B. α-Naphtylamin, immer nur in kleiner Menge in die kochende Monochloressigsäure einflieſsen läſst, so daſs dieselbe im Sieden bleibt. Dadurch wird die entstehende Salzsäure unschädlich gemacht, indem entweder salzsaures Naphtylamin oder salzsaures Naphtylglycin gebildet, die Entstehung von Condensationsproducten aber fast vollständig verhindert wird. *Smdt.*

H. von Pechmann. Ueber gemischte Amidine und Tautomerie [2]). — Nach den übereinstimmenden Beobachtungen verschiedener Forscher besitzen Verbindungspaare vom allgemeinen Typus:

$$R\begin{matrix}\nearrow NHX \\ \searrow NY\end{matrix} \quad \text{und} \quad R\begin{matrix}\nearrow NX \\ \searrow NHY\end{matrix}$$

dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften, sind also als identisch anzusprechen, *unter der Voraussetzung, daſs X und Y chemisch nahe verwandte Radicale, wie z. B. Phenyl und Tolyl, repräsentiren.* Um nun festzustellen, ob derartige Verbindungen nach *einer fixirten* Structurformel zusammengesetzt sind, oder ob hier Tautomerie vorliegt, hat der Verfasser in einer Reihe von Fällen das labile Wasserstoffatom durch Alkylirung oder Acylirung substituirt. Es ergab sich, daſs die so entstehenden Derivate nicht mehr in einer, sondern in zwei Formen auftreten. Dies konnte nachgewiesen werden: 1. Bei der Aethylirung des *Benzenylphenyl-p-tolylamidins.* Die beiden möglichen Aethylbasen, die in reinem Zustande bei 102 und 117° schmelzen, entstehen in ungefähr

[1]) Patentbl. 16, 257. — [2]) Ber. 28, 869—879, 2362—2374.

gleichen Mengen neben einander (Schmelzpunkt dieses Gemisches 86°). 2. Bei der *Benzoylirung des Aethenylphenyl-p-tolylamidins.* Das Reactionsproduct (kugelige, aus Nädelchen bestehende Aggregate vom Schmelzp. 96 bis 97°) erweist sich als ein Gemisch der beiden möglichen isomeren Benzoylkörper, da es beim Spalten mit rauchender Salzsäure Benzanilid und Benztoluidid neben einander liefert. 3. Bei der *Benzoylirung des Diazoamidobenzoltoluols* konnte zwar nur ein Benzoylproduct gefafst werden, das nach seiner Spaltung in Diazobenzol und Benztoluidid als *Benzoldiazo-p-benztoluidid*, $C_6H_5-N=N-N(COC_6H_5)C_7H_7$, anzusprechen ist. In den Mutterlaugen findet sich indefs in nicht unerheblicher Menge Benzanilid vor, dessen Bildung auf die Entstehung des isomeren Benzoylderivates zurückzuführen sein dürfte. Nach diesen Ergebnissen wird man den betreffenden nicht alkylirten bezw. acylirten Muttersubstanzen nicht eine *bestimmte* Structurformel zuerkennen, sondern sie als tautomer im Sinne der Laar'schen Hypothese bezeichnen. Der Verfasser stellt diese Art der Tautomerie, die dadurch charakterisirt ist, dafs die tautomeren Formen derselben Körperclasse angehören und daher identisch functioniren, als *virtuelle Tautomerie* der *functionellen Tautomerie* gegenüber. Die tautomeren Formen von Verbindungen letzterer Gruppe gehören im Gegensatz zu jenen verschiedenen Körperclassen (Lactame und Lactime, Blausäure u. s. w.) an. Die virtuelle Tautomerie des Amidintypus verschwindet, wenn X und Y (siehe oben) ungleich functionirende Radicale repräsentiren. Dies ergiebt sich aus der Untersuchung der folgenden Fälle. 1. Dem aus Benznaphtalidimidchlorid und Methylamin einerseits und aus dem Imidchlorid des Methylbenzamids und Naphtylamin andererseits entstehenden *Benzenylmethyl-β-naphtylamidin* (Schmelzp. 204°) kommt die fixirte Structurformel:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow NCH_3 \\ \searrow NHC_{10}H_7\end{matrix}$$

zu, da es bei der Methylirung nur ein einziges Methylderivat liefert. Dessen Constitution ist eindeutig, da es identisch ist mit dem aus Methylbenzamidimidchlorid und β-Methylnaphtylamin dargestellten Amidin. 2. Die analogen Beobachtungen wurden bei der Darstellung und Methylirung des *Benzenylmethylphenylamidins* (Schmelzp. 134°, Methylderivat Prismen vom Schmelzp. 56°):

$$C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow NCH_3 \\ \searrow NHC_6H_5\end{matrix}$$

gemacht. Das Auftreten der Tautomerie bei diesen Amidinkörpern ist mithin abhängig von der relativen Natur der Substituenten X

und Y. Damit steht im Einklang, dafs in geeigneten Fällen diese virtuelle Tautomerie auch in Isomerie übergehen kann. Dies ist der Fall bei dem *Benzenylphenylanilamidin*:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow NC_6H_5 \\ \searrow NH-NHC_6H_5\end{matrix},$$

das bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzanilidimidchlorid in zwei stabilen Formen vom Schmelzp. 119° bezw. 174 bis 175° erhalten wird. Die beiden Isomeren entstehen in etwa gleichen Mengen neben einander; nur die höher schmelzende reducirt Quecksilberoxyd und ist deshalb wahrscheinlich als Hydrazidverbindung aufzufassen. *Dd.*

W. Marckwald. Ueber Tautomerie[1]). — Der Verfasser berichtet über eine experimentelle Untersuchung der Frage, ob Verbindungen vom Amidintypus die durch die Structurformeln:

$$RC\begin{matrix}\nearrow NX \\ \searrow NHY\end{matrix} \quad \text{und} \quad RC\begin{matrix}\nearrow NHX \\ \searrow NY\end{matrix}$$

dargestellten *Isomerien* aufweisen oder ob hier *Tautomerie* bezw. *Pseudomerie* vorliegt. Die folgenden Beobachtungen entscheiden für die zweite Annahme. Man erhält *dasselbe o-p-Ditolylacetamidin*:

$$CH_3C\begin{matrix}\nearrow NC_7H_7\,(o) \\ H \\ \searrow NC_7H_7\,(p)\end{matrix}$$

(Schmelzp. 142 bis 143°) aus Methylisothiacet-o-toluidid und p-Toluidin wie aus Aethylisothiacet-p-toluidid und o-Toluidin. Ebenso liefern Benzanilidimidchlorid und p-Toluidin bezw. Benz-p-toluididimidchlorid und Anilin nur *ein Phenyl-p-tolylbenzamidin*:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow NC_6H_5 \\ H \\ \searrow N\,.\,C_7H_7\end{matrix}$$

(Schmelzp. 131 bis 132°). Es entsteht nur *ein Diphenyl-p-tolylguanidin*:

$$C_6H_5NHC\begin{matrix}\nearrow NC_6H_5 \\ H \\ \searrow NC_7H_7\end{matrix}$$

(Schmelzp. 128 bis 129°) 1. aus Anilin und Phenyltolylcyanamid, 2. aus p-Toluidin und Diphenylcyanamid, 3. aus Anilin, Phenyltolylthioharnstoff und Bleioxyd, 4. aus p-Toluidin, Diphenylthioharnstoff und Bleioxyd. Ebenso bildet sich nur *ein Phenyldi-o-tolylguanidin*:

$$C_7H_7NHC\begin{matrix}\nearrow NC_7H_7 \\ H \\ \searrow NC_5H_6\end{matrix}$$

---

[1]) Ann. Chem. 286, 343—368.

(Schmelzp. 97 bis 98°) aus 1. Anilin und Di-o-tolylcyanamid, 2. o-Toluidin und Phenyl-o-tolylcyanamid, 3. Anilin, Di-o-tolylthioharnstoff und Bleioxyd, 4. o-Toluidin, Phenyl-o-tolylthioharnstoff und Bleioxyd. Während die Erklärung des Auftretens nur *einer* Verbindung nach der Pseudomeriehypothese auf Schwierigkeiten stöſst, gestattet die Annahme, daſs in den untersuchten Verbindungen typische Tautomeriefälle vorliegen, eine befriedigende Deutung aller Beobachtungen. Bei der Synthese der genannten Guanidinabkömmlinge bilden sich häufig als Nebenproducte Abkömmlinge des Diguanids, indem 1 Mol. des aromatischen Amins mit 2 Mol. des Arylcyanamids in Reaction tritt. Giebt man die Componenten in diesem Gewichtsverhältniſs zusammen, so entsteht ausschlieſslich der Diguanidkörper. *Tetraphenyl-p-tolyldiguanid*,

$$C_7H_7N{=}\left(C{<}^{NC_6H_5}_{NHC_6H_5}\right)_2,$$

Schmelzp. 150°, schwer löslich in Alkohol. *Pentaphenyldiguanid*, Schmelzp. 160°. *Tetra-o-tolylphenyldiguanid*, Schmelzp. 110°. *Dd.*

Diamine.

Wilhelm Eschweiler in Hannover. Verfahren zur Herstellung von methylirten Diaminen. D. R.-P. Nr. 80520[1]). — Diamine oder deren Salze werden mit überschüssigem Formaldehyd, Oxymethylen, Paraformaldehyd und Wasser, oder mit Oxymethylen oder Paraformaldehyd ohne Wasser auf höhere Temperaturen erhitzt; die zunächst entstehenden Methylenverbindungen gehen unter Kohlensäureabspaltung in die am Stickstoff methylirten Verbindungen über. Die Reaction beginnt schon bei Wasserbadtemperatur und wird am günstigsten in Röhren, Druckflaschen oder Autoclaven, die auf 160° erhitzt werden, vorgenommen. *Smdt.*

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis in Paris. — Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen (Thiocatechinen) durch Einwirkung von Schwefel auf acetylirte aromatische Diamine. D. R.-P. Nr. 82748[2]). — Acetylirte aromatische Diamine werden mit Schwefel oder mit Schwefel und Schwefelalkalien auf 200 bis 300° erhitzt. Die entstehenden Farbstoffe sind gelb, rothgelb und braungelb. *Smdt.*

---

[1]) Patentbl. 16, 333. — [2]) Daselbst, S. 715.

O. Hinsberg und F. König. Zur Darstellung von o-Phenylendiamin[1]). — Folgende Vorschrift liefert ca. 90 Proc. der theoretischen Menge an *o-Phenylendiamin:* Eine siedende Lösung von 50 g o-Nitranilin in 100 bis 150 ccm Alkohol wird mit 40 ccm 20 proc. Natronlauge und kleinen Mengen Zinkstaub versetzt, so lange als die Flüssigkeit auch ohne äufsere Erwärmung am Sieden bleibt. Zur Beendigung der Reaction werden im Laufe einer Stunde noch zwei- bis dreimal je 10 ccm Lauge und Zinkstaub zugegeben. Die hellbraune Lösung wird schliefslich im Wasserstoffstrom vom Alkohol befreit. *Dd.*

C. Paal und H. Reckleben. Ueber die Einwirkung von o-Oxybenzylalkohol auf aromatische Diamine[2]). — o-Phenylendiamin und o-Nitrobenzylalkohol vereinigen sich beim Erwärmen auf ca. 140° unter Wasseraustritt zu dem *o-Oxybenzyl-o-phenylendiamin*, concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzp. 157°. Die Substanz vermag keinen zweiten Oxybenzylrest aufzunehmen; liefert aber mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht eine bei 133° schmelzende *Triacetylverbindung.* Die entsprechende, aus o-Toluylendiamin dargestellte *Oxybase* schmilzt bei 167°, das *o-Oxybenzyl-p-Phenylendiamin* bei 119°. Letzteres ist in noch höherem Grade als die Orthoverbindungen licht- und luftempfindlich. *Dd.*

O. Hinsberg und A. Strupler. Ueber Benzolsulfamide und gemischte secundäre Amine. III.[3]). — Die Verfasser haben die Hinsberg'sche Methode der Umsetzung von Benzolsulfamiden mit Halogenalkylen in alkalischer Lösung zur Gewinnung einer weiteren Reihe von aliphatischen und fettaromatischen, secundären Aminen benutzt. So entsteht *Dibenzolsulfonäthylendiamin* beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzolsulfamidkalium mit der berechneten Menge Aethylenbromid: $2 C_6H_5SO_2NHK + Br_2CH_2CH_2Br = 2 KBr + (C_6H_5SO_2NH)_2CH_2{-}CH_2$. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 168°. Bei der Umsetzung ihres Kaliumsalzes mit Jodäthyl liefert sie das *Dibenzolsulfondiäthyläthylendiamin* (Schmelzp. 152,5°), aus dem durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° der Benzolsulfosäurerest abgespalten wird unter Bildung des bei 148 bis 151° siedenden *Diäthyläthylendiamins.* In ganz analoger Weise reagirt das Benzolsulfonsäurederivat des o-Phenylendiamins, das aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzp. 186° krystallisirt, mit Methylenjodid. Aus

---

[1]) Ber. 28, 2947. — [2]) Daselbst, S. 934—936. — [3]) Ann. Chem. 287, 220—230.

dem gebildeten *Dibenzolsulfonmethylenphenylendiamin* (Schmelzp. 147 bis 148°) läfst sich die secundäre cyklische Diaminbase nicht gewinnen, da bei der Abspaltung des Benzolsulfosäurerestes gleichzeitig totale Zersetzung eintritt. Beständiger ist das durch die gleiche Reactionsfolge dargestellte *Aethylenphenylendiamin* (Tetrahydrochinoxalin):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH-CH_2\\ |\\ NH-CH_2\end{matrix}\right.$$

Die bei 96 bis 97° schmelzende Base ist durch ihr hellgelbes, bei 168° sich zersetzendes Dinitrosamin charakterisirt. Auch die Umsetzung mit Trimethylenbromid führt über das *Dibenzolsulfonsäurederivat* (Schmelzp. 204 bis 205°) zu einer cyklischen Base, dem siebengliedrigen *Trimethylen-o-phenylendiamin*,

$$C_6H_4<^{NH}_{NH}>(CH_2)_3.$$

Die Base schmilzt bei 102° und siedet bei ca. 290 bis 300° ohne wesentliche Zersetzung; sie ist mäfsig leicht löslich in Wasser und erinnert im Geruch an α-Naphtylamin. Ihr *Nitrosamin* schmilzt bei ca. 120°. Ueber anscheinend analoge, aus m-Phenylendiamin erhaltene Verbindungen werden nähere Mittheilungen in Aussicht gestellt. *Dd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von m-Phenylendiamindisulfosäure. D. R.-P. Nr. 78834[1]). — Zur Sulfurirung des m-Phenylendiamins kann rauchende Schwefelsäure von den verschiedensten Stärkegraden benutzt werden, doch müssen auf ein Molekül des Diamins mindestens zwei Moleküle freies Schwefelsäureanhydrid kommen. Die Höhe der Temperatur hängt hauptsächlich von der Concentration der Säure ab und liegt zwischen 70 und 130°. Die neue Säure ist zur Herstellung einer Reihe von Farbstoffen geeignet, die sich von den entsprechenden Producten aus der m-Phenylendiaminmonosulfosäure in Nüance und sonstigen Eigenschaften wesentlich und vortheilhaft unterscheiden. *Smdt.*

Otto N. Witt in Westend bei Berlin. Verfahren zur Darstellung von p-Phenylendiamin durch Reduction von Amidoazobenzol. D. R.-P. Nr. 80323[2]). — Amidoazobenzol wird in alkoholischer Lösung durch Zinnchlorür auch ohne Zusatz von Salzsäure glatt reducirt. Das gebildete p-Phenylendiamin scheidet sich quantitativ in feinen Blättchen aus; in der Mutterlauge bleibt das gebildete Anilin in Form einer leicht löslichen Zinnverbindung. *Smdt.*

---

[1]) Patentbl. 16, 97. — [2]) Daselbst, S. 299.

J. Thiele und L. H. Wheeler. Umlagerung von Hydrazinen in p-Diamine[1]). — Phenylhydrazin und as. Methylphenylhydrazin lagern sich nach den Versuchen der Verfasser beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° in *p-Phenylendiamin* bezw. *Methyl-p-phenylendiamin* um. Aus Hydrazinen mit besetzter Parastellung konnten keine Diamine erhalten werden. *Dd.*

Franz Feist und Hugo Arnstein. Ueber phenylirte Aethylendiamine[2]). — Die Verfasser beschreiben die Gewinnung und einige Derivate des *Phenyläthylendiamins*, $C_6H_5CH(NH_2)-CH_2NH_2$. Die Base, durch Reduction des Phenylglyoxims mit Natrium und Alkohol erhalten, siedet von 243 bis 246°, ist mischbar mit Wasser und zieht an der Luft gierig Kohlensäure an. Das *Carbaminat* schmilzt bei 155°, das *Pikrat* bei 166°, die *Dibenzoylverbindung*, nach Schotten-Baumann dargestellt, bei 217°. Letztere wird durch Salpeterschwefelsäure in ein *Trinitroproduct* vom Schmelzp. 117° verwandelt. *Dd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Amidotolylphenylamin und dessen Homologen. D. R.-P. Nr. 80977[3]). — Salzsaures o-p-Toluylendiamin liefert beim Erhitzen mit Anilin oder p-Toluidin auf 260 bis 270° ein Monophenyl- bezw. Monotolylsubstitutionsproduct, indem ein Wasserstoffatom der in p-Stellung zur Methylgruppe befindlichen Amidogruppe durch den Phenyl- bezw. Tolylrest ersetzt wird. 1 Thl. salzsaures o-p-Toluylendiamin und 4 Thle. p-Toluidin liefern z. B. nach 20stündigem Erhitzen das *p-Tolyl-p-amido-o-toluidin.* Die Base krystallisirt aus Ligroin in weifsen, derben Prismen vom Schmelzp. 69 bis 70°. In salzsaurer Lösung läfst sie sich diazotiren; die Diazoverbindung giebt Farbstoffe. Nach einem weiteren *Patent Nr. 83159*[4]) wird durch Erhitzen der so entstandenen Basen mit Naphtolen bei Gegenwart oder Abwesenheit von Condensationsmitteln in die intacte Amidogruppe der Naphtylrest eingeführt. Dargestellt wurden *Phenyl-p-amido-β-naphtyl-o-toluidin* (Schmelzp. 119 bis 120°) und *p-Tolyl-p-amido-β-naphtyl-o-toluidin* (Schmelzp. 82 bis 83°), ferner *Phenyl-p-amido-α-naphtyl-o-toluidin.* *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von m-Oxyphenyl-p-amido-o-toluidin. D. R.-P. Nr. 82640[5]). — m-Toluylendiamin wird mit Resorcin bei Gegenwart oder Abwesenheit von Condensationsmitteln auf

[1]) Ber. 28, 1538—1539. — [2]) Daselbst, S. 425—427. — [3]) Patentbl. 16, 422. — [4]) Daselbst, S. 758. — [5]) Daselbst, S. 676.

höhere Temperaturen erhitzt. Die in p-Stellung befindliche Amidogruppe tritt in Reaction und es entsteht *m-Oxyphenyl-p-amido-o-toluidin*. Dasselbe schmilzt bei 177 bis 178° und läfst sich diazotiren. Die Diazoverbindung giebt mit Aminen, Phenolen und anderen Diazoverbindungen Farbstoffe. Nach dem *Patent Nr. 84064*[1]) liefert die Base mit Nitrosoverbindungen secundärer und tertiärer Amine basische Farbstoffe, welche tannirte Baumwolle und Wolle roth bis violett, und zwar licht- und alkaliecht färben. *Smdt.*

Fr. Düring. Ueber die Einwirkung von Thionylanilin auf die drei isomeren Xylylendiamine[2]). — Unterwirft man die Xylylendiamine nach Michaelis der Einwirkung von Thionylanilin, so verhält sich die m- und p-Verbindung analog den früher beim Benzylamin gemachten Beobachtungen, indem nach folgenden Gleichungen *m-* bezw. *p-Amidotoluylaldehyd* neben thioschwefelsaurem Salz entsteht:

$$2\,C_6H_4(CH_2NH_2)_2 + 2\,C_6H_5NSO = 2\,C_6H_4(CH_2NH_2)(COH) + 2\,C_6H_5NH_2 + [N_2H_2S_2]$$

$$[N_2H_2S_2] + 3\,H_2O + C_6H_4(CH_2NH_2)_2 = C_6H_4(CH_2NH_2)_2H_2S_2O_3 + 2\,NH_3.$$

Bei der o-Verbindung dagegen erfolgt lediglich Abspaltung von Ammoniak. Neben Anilin und trithionsaurem Salz bildet sich *Dihydroisoindol*,

$$C_6H_4{<}{\scriptstyle CH_2 \atop CH_2}{>}NH.$$

Mit Schwefeldioxyd bilden die drei Diamine *Thionaminsäuren* von der Zusammensetzung $C_6H_4(CH_2NH_2SO_2)_2$, die leicht 1 Mol. Schwefeldioxyd wieder abgeben. *Dd.*

Alfred Fischesser u. Cie. in Lutterbach i. Elsafs. Verfahren zur Darstellung von Naphtylendiaminsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 79577[3]). — Sulfitlösungen wirken auf Dinitronaphtaline so ein, dafs gleichzeitig die Nitrogruppen reducirt werden und Sulfogruppen in den Naphtalinkern eintreten. Die Anzahl derselben variirt mit der Art des angewendeten Dinitronaphtalins und der eingeschlagenen Arbeitsweise. Dargestellt wurden die *$\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamintrisulfosäure* aus Peridinitronaphtalin und die *$\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamindisulfosäure* aus Anadinitronaphtalin. Erstere giebt mit salpetriger Säure eine Azimidoverbindung, letztere eine gelbe, mäfsig lösliche Tetrazoverbindung; mit Diazoverbindungen vereinigen sich beide zu Azofarbstoffen. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von zweifach substituirten $\alpha_1\beta_2$-Naphtylen-

---

[1]) Patentbl. 16, 887. — [2]) Ber. 28, 600—608. — [3]) Patentbl. 16, 211.

diaminen bezw. deren Sulfosäuren. D. R.-P. Nr. 78854[1]). — An Stelle der in den Patenten Nr. 75296 und Nr. 77866[2]) genannten Naphtylaminsulfosäuren können die entsprechenden Phenyl- oder p-Tolylnaphtylaminsulfosäuren oder die durch Alkyle der Fettreihe substituirten Naphtylaminsulfosäuren[3]) gesetzt werden. Die durch Alkyl substituirten Naphtylaminsulfosäuren liefern, mit dem Amin desselben Alkyls auf 150 bis 160° erhitzt, die im Hauptpatent beschriebenen *m-Naphtylendiamin*derivate, mit Aminen anderer fetter oder aromatischer Alkyle m-Naphtylendiaminderivate, die in den beiden Amidogruppen verschiedene Substituenten enthalten. *Smdt.*

Jean Walter. Notiz über ein neues Verfahren zur Darstellung von Diphenylmethanderivaten und ihre Ueberführung in Farbstoffe[4]). — Verfasser hat im Jahre 1887 ein versiegeltes Heft über später patentirte Synthesen von *Diamidodiphenylmethan* deponirt, dessen Inhalt jetzt bekannt gegeben wird. Aufserdem enthält das Heft Verfahren zur Darstellung von Diazokörpern des Diamidodiphenylmethans und daraus abgeleiteten Azokörpern und Indulinen. In schlechter Ausbeute kann sogar Methylalkohol durch Bichromat mit aromatischen Aminen condensirt werden. *Mr.*

Alfred Thaufs in Berlin. Verfahren zur Darstellung einer Thiobase des Diamidodiphenylmethans. D. R.-P. Nr. 80223[5]). — p-Diamidodiphenylmethan liefert beim Verschmelzen mit 0,25 Thln. Schwefel im Oelbade während sechs bis acht Stunden bei 140 bis 180° eine Thiobase, die von ungebeizter Baumwolle fixirt wird und sich auf der Faser diazotiren und combiniren läfst. Die Base ist schwer löslich; das Chlorhydrat löst sich in Wasser leicht mit braun- bis violettrother Farbe, wird aber schon durch wenig Salzsäure in violettrothen Flocken wieder ausgefällt. *Smdt.*

Benzidingruppe. — Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Dichlortolidin. D. R.-P. Nr. 82140[6]). — o-Nitrotoluol wird chlorirt und in alkalischer Lösung reducirt; die gebildete Hydrazoverbindung wird durch Umlagerung mit Säuren in *Dichlortolidin* übergeführt. Aus Benzol krystallisirt, stellt dasselbe hellbraun gefärbte Krystalle vom Schmelzp. 202° dar; das salzsaure Salz ist in Wasser und Salzsäure schwer löslich und bildet weifse, nadelförmige

---

[1]) Patentbl. **16**, 98. — [2]) Daselbst **15**, 563 u. 1007; JB. f. 1894, S. 1329. — [3]) Patentbl. 8, 849. — [4]) Bull. Soc. ind. Mulhouse 1895, Februar-März. Versiegeltes Heft vom 13. Mai 1887; Ref.: Chem. Centr. **66**, II, 326. — [5]) Patentbl. **16**, 275. — [6]) Daselbst, S. 588.

Krystalle. Dichlortolidin eignet sich zur Darstellung echter Azofarbstoffe. *Smdt.*

Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines gelben basischen Farbstoffs. D. R.-P. Nr. 81 509[1]). — Wenn man die Thiobase alkylirt, welche aus 1 Mol. Benzidin, 2 Mol. p-Toluidin und Schwefel nach Patent Nr. 76 162[2]) entsteht, so wird ein werthvoller gelber Farbstoff erhalten, der auf tanningebeizter Baumwolle und direct auf Wolle ein licht- und waschechtes Gelb von der Nüance des Auramins erzeugt. *Smdt.*

M. Kerschbaum. Ueber Synthesen mittelst Chlorjod[3]). — Bei der Jodirung des as-m-Xylidins mittelst Chlorjod nach dem Verfahren von Michael und Norton entsteht neben Jodxylidin (Schmelzp. 65°) durch die condensirende Wirkung des Chlorjods *o-Diamidodixylyl* in einer Ausbeute von 3 bis 8 Proc. des angewandten Xylidins:

$$2\,C_6H_3(CH_3)_2NH_2 + JCl = HCl + HJ + \begin{array}{l} C_6H_2(CH_3)_2NH_2 \\ \vert \\ C_6H_2(CH_3)_2NH_2. \end{array}$$

Die Base schmilzt bei 180° und destillirt in kleinen Mengen nahezu unzersetzt; sie ist di-primär, wie die Bildung eines Diacetylderivates (Schmelzp. 210°) zeigt und enthält die beiden Amidogruppen in Orthostellung, da ihre Tetrazoverbindung durch Erwärmen mit Kaliumsulfidlösung in *Tetramethylcarbazol*,

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad\quad\quad\quad CH_3 \\ CH_3 \quad\quad\quad\quad CH_3 \\ NH \end{array}$$

übergeht. Letzteres schmilzt bei 128 bis 129°, ist schwach basisch und ist durch ein *Pikrat* vom Zersetzungsp. 215° charakterisirt. Eine Uebertragung dieser Diphenylbildung mittelst Chlorjod auf Anilin, Toluidin und ps. Cumidin gelang nicht. Jodxylidin liefert nach der Sandmeyer'schen Reaction ein *Nitril* ($CN : CH_3 : CH_3 : J = 1:2:4:6$) vom Schmelzp. 135°, das — vermuthlich aus sterischen Gründen — der Verseifung grofsen Widerstand entgegensetzt. *Dd.*

---

[1]) Patentbl. 16, 484. — [2]) Daselbst 15, 1008. — [3]) Ber. 28, 2798—2804.

Phenole.

Phenole mit 1 At. Sauerstoff.

K. Auwers. Ueber Beziehungen zwischen dem kryoskopischen Verhalten der Phenole und ihrer Constitution [1]. — Während Körper, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten, im Allgemeinen ein anormales kryoskopisches Verhalten zeigen, verhalten sich die Phenole und Oxymethylenverbindungen meist kryoskopisch normal. Ausnahmen bilden einzelne substituirte Phenole. Durch vorliegende Arbeit wurde der Einfluſs der einzelnen Substituenten auf das kryoskopische Verhalten festgestellt. Es hat sich dabei ergeben, daſs die Stellung der Substituenten maſsgebend für die Art des kryoskopischen Verhaltens der Substanzen, die chemische Natur desselben aber maſsgebend für die Stärke der Abweichungen ist. Auf Grund der von R. W. Jones ausgeführten kryoskopischen Untersuchung von 48 Phenolen und Phenolabkömmlingen lassen sich folgende Regeln aufstellen. I. Orthosubstituirte Phenole verhalten sich kryoskopisch normal, parasubstituirte anormal. Metaderivate stehen in der Mitte, nähern sich jedoch meist den Paraverbindungen. II. Unter den bisher untersuchten Substituenten übt die Aldehydgruppe, CHO, den stärksten Einfluſs aus; es folgt die Carboxalkylgruppe, CO_2R, darauf die Nitrogruppe, NO_2; schwächer wirken Halogene, am schwächsten Alkyle. III. Die Wirkung des Orthosubstituenten ist unter sonst gleichen Umständen stärker, als die des Meta- oder Parasubstituenten. Da die aufgefundenen Gesetzmäſsigkeiten anscheinend in weitem Umfange gültig sind, so kann man vielfach das kryoskopische Verhalten eines Phenols für die Bestimmung seiner Constitution verwerthen. *Se.*

Leonhard Lederer in München. Verfahren zur Gewinnung von reinen Phenolen aus Gemengen. D. R.-P. Nr. 79514 [2]. — Die Phenole werden aus den Rohphenolen mittelst Chloressigsäure und Alkali in Form ihrer Phenonacetsäuren abgeschieden; in freier Form oder als Natriumsalze lassen sich diese leicht von einander trennen. Die Umwandlung in die Phenonacetsäuren geschieht durch mehrstündiges Erhitzen der Phenole mit Chloressigsäure bei Gegenwart von Natronlauge auf 100 bis 120°; die Zerlegung erfolgt durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200 bis 210°; das abgespaltene Phenol wird im Wasserdampfstrom abdestillirt. *Smdt.*

---

[1] Ber. 28, 2878—2882. — [2] Patentbl. 16, 101.

P. Sisley. Ueber das Färbevermögen der Phenole für Eisenbeizen[1]). — Zahlreiche Versuche, bei welchen als Eisenbeize in erster Linie das *Acetonitrat* verwendet wurde, ergaben folgende Regeln: 1. Kein *Monophenol* färbt die Eisenbeizen. Geprüft wurden: *Phenol*, die *Kresole*, *Nitrophenol*, *Salicylsäure*, *Salicylsäure-Methyläther*, *o-Kresotinsäure*, *p-Oxybenzoësäure*, *m-Oxybenzoësäure*, *Melilotsäure*, *Salicylaldehyd*. 2. Von den *Diphenolen* färben *Resorcin* und *Hydrochinon* nicht, ebenso wenig ihre Substitutionsproducte, während *Brenzcatechin* die Eisenbeizen stark grünlichschwarz färbt. Substitutionen im Molekül desselben verändern die Nüancen, heben aber das Färbevermögen nicht auf, sondern erhöhen es sogar in einigen Fällen. Geprüft wurden aufser Brenzcatechin *Homobrenzcatechin*, *Protocatechusäure*, *Monobromprotocatechusäure*, *Kaffeesäure*, *Bromkaffeesäure*, *Protocatechualdehyd*. Die Esterificirung einer Hydroxylgruppe hebt das Färbevermögen auf: *Eugenol*, *Guajacol*, *Vanillinsäure*, *Vanillin*, *Isovanillin*, *Methylprotocatechusäure*, *Dimethylprotocatechusäure*, *Piperonylsäure*, *Piperonal* färben die Eisenbeizen nicht mehr. 3. Von den *Trioxybenzolen* färben nur *Phloroglucin* und seine Derivate nicht, *Oxyhydrochinon* und *Pyrogallol* färben sehr stark, ebenso ihre Derivate, z. B. *Oxyhydrochinoncarbonsäure*, *Gallussäure*, *Gallussäure-Aethyläther*, *Dibrom-* und *Monobromgallussäure*, *Gallamid*, *Monobromgallamid*, *Gallanilid* und sein *Bromderivat*, *Tribrompyrogallol*, *Pyrogallolcarbonsäure* und ihr *Monobromderivat*. Derivate, bei welchen mindestens zwei Hydroxylgruppen esterificirt sind, wie z. B. *Tri-* und *Diacetylgallussäure*, *Triacetylgallamid*, *Trimethylgallussäure*, färben nicht mehr. — Die Verbindungen $C_6H_4(OH)_{2[1,2]}$ und $C_6H_3(OH)_{3[1,2,3]}$ sind also für die Eisenbeizen richtige Farbstoffe und die Polyphenole folgen somit der Regel, welche v. Kostanecki[2]) für die Isomeren des Alizarins aufgestellt hat. Manche orthosubstituirte Monophenole verleihen beim Eintritt in *Azofarbstoffe* letzteren die Eigenschaft, Eisenbeizen zu färben, so *Salicylsäure*, dann *Chrysamin*, *Diamantschwarz* u. s. w. Obgleich die Färbungen, z. B. die marineblaue der *Monobrompyrogallolcarbonsäure*, oft sehr schön sind, kann ihnen eine grofse Zukunft nicht prophezeit werden. Dagegen könnte das obige Verhalten der Diphenole vielleicht bei analytischen Untersuchungen verwerthet werden. *Fa.*

K. Jabe. Zweite Notiz über das Verhalten der hydroxylirten Benzole zu den niederen Pilzen[3]). — Die Giftwirkung der Phenole

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 740—743. — [2]) JB. f. 1887, S. 2713. — [3]) Forschungsber. über Lebensm. 2, 20.

auf den Thierkörper steigert sich mit Zunahme der Hydroxylgruppen im Benzolring. Bei Hefe konnte Biernecki feststellen, dafs der gährungshemmende Einflufs in genau dem umgekehrten Sinne statthat: Phenol wirkt viermal, Resorcin doppelt so giftig wie Pyrogallol. Der Verfasser, welcher das Verhalten äquimolekularer Mengen von Phenol, der drei Dioxybenzole, sowie von Pyrogallol und Phloroglucin gegenüber Bierhefe und Bacterien (faulige Peptonlösung) prüfte, kam zu demselben Ergebnifs. Hinsichtlich der zweiwerthigen Phenole erwies sich das Brenzcatechin als das giftigste, während Resorcin am schwächsten wirkt. *Wa.*

Gustav Link in Wiesbaden. Verfahren zur Darstellung von Oxy-i-butyrylphenolen. D. R.-P. Nr. 80986[1]). — Wenn man Acetonlösungen der Phenolalkalien mit einem geringen Ueberschufs an Chloroform und einem kleinen Ueberschufs derjenigen Menge von Aetzalkali, welche zur Chlorauslösung nöthig ist, mehrere Stunden am aufsteigenden Kühler kocht, so entstehen die Oxyisobutyrylverbindungen der angewendeten Phenole. An Stelle von Chloroform können die äquivalenten Mengen von Acetonchloroform, Acetonbromoform, Bromoform, Chloral, Bromal und deren Hydrate, sowie Tetrachlor-(brom-)kohlenstoff treten. Die Reaction wurde mit Phenol, α- und β-Naphtol durchgeführt. Die Verbindungen sollen in der Medicin Verwendung finden. *Smdt.*

W. Autenrieth. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf aromatische Aether[2]). — Phosphorpentachlorid wirkt auf eine grofse Anzahl von organischen sauerstoffhaltigen Körperclassen stets so ein, dafs es zwei Cl-Atome abgiebt und in Phosphoroxychlorid übergeht. Das Chlor wird dann in manchen Fällen substituirt, während in anderen wieder Wasserabspaltung ohne Aufnahme von Chlor, z. B. bei der Anhydridbildung, eintritt. Im Besonderen wirkt nun das Pentachlorid auf aliphatische Aether, soweit bekannt ist, stets spaltend ein unter Bildung der Halogenalkyle, z. B. $C_2H_5-O-CH_3 + PCl_5 = POCl_3 + C_2H_5Cl + CH_3Cl$. In der aromatischen Reihe hingegen erfolgt keine Spaltung, sondern es tritt stets mono-Chlorsubstitution ein, wobei das Chlor im Allgemeinen in p-Stellung tritt. — Anisol und Phosphorpentachlorid in molekularen Mengen geben schon in der Kälte Salzsäureentwickelung, die Hauptreaction findet aber zwischen 70 bis 100° statt, wobei weitere Salzsäure und Phosphortrichlorid fortgehen. Das Reactionsproduct war ein farbloses Oel, das in

[1]) Patentbl. 16, 422. — [2]) Arch. Pharm. 233, 26—42.

Wasser unlöslich, in organischen Mitteln löslich war, bei 195 bis 196° siedet und wenig mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es erwies sich als *p-Chloranisol*,

$$p\text{-}C_6H_4<^{OCH_3}_{Cl}.$$

Die p-Stellung des Chlorderivats wurde durch Spalten des Chloranisols mit Salzsäure und Benzoyliren des chlorhaltigen Spaltungsproductes bewiesen, da dabei ein mit Benzoyl-p-Chlorphenol identisches Präparat erhalten wurde. *p-Chlorphenetol*,

$$p\text{-}C_6H_4<^{OC_2H_5}_{Cl},$$

erwies sich als ein intensiv aromatisch riechendes Oel vom Siedep. 212 bis 215°. β-Naphtolmethyläther reagirt sehr leicht schon bei 30° mit Pentachlorid, das resultirende Oel wurde in Wasser gegossen, wobei sich bald blätterige Krystalle ausschieden, die aus Alkohol mit dem Schmelzp. 78° erhalten werden und sich als *α-Chlor-β-naphtolmethyläther*,

$$C_{10}H_6<^{Cl}_{OCH_3},$$

erwiesen. Bemerkenswerth ist hier das Eintreten des Chlors in o-Stellung zum Methoxyl. Diese o-Stellung wurde bewiesen durch Vergleichen des mit Salzsäure im Rohr abgespaltenen Chlornaphtols mit dem von Clève[1]) und Zincke[2]) erhaltenen α-Chlor-β-Naphtol. Beide zeigen denselben Schmelzp. 70°, geben dasselbe Benzoylderivat vom Schmelzp. 101°; auch gab das Product von Zincke und Clève beim Methyliren einen mit obigem identischen Methyläther. Bei Einwirkung von PCl_5 auf das durch Condensation von m-Aethoxy-o-phenylendiamin mit Oxalsäure erhaltene Aethoxychinoxalin wurden 3 Chloratome, 2 an Stelle der Hydroxyl und 1 an Stelle von Wasserstoff aufgenommen und es entstand Aethoxytrichlorchinoxalin,

$$\begin{matrix} Cl \\ C_2H_5O \end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix} N=C.Cl \\ | \\ N=C.Cl, \end{matrix}$$

das aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirte, die bei 144° schmelzen und sich unverändert in gelbrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösen. Mit Salzsäure im Rohr liefs sich der Aether spalten, und das freie Phenol wurde als ein in den üblichen Lösungsmitteln wenig löslicher Körper erhalten, der sich in

[1]) Ber. 21, 895; JB. f. 1888, S. 1487 f. — [2]) Ber. 21, 3384; JB. f. 1888, S. 1488 f.

Soda und in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe löst. Anhangsweise wird noch die gute Anwendbarkeit der Methode von Schotten-Baumann auf die Chlorphenole gezeigt. Durch Benzoyliren lassen sich selbst sehr kleine Mengen p- und o-Chlorphenol nachweisen. *Benzoyl-p-Chlorphenylester* (Blättchen) schmilzt bei 86°, der *Benzoyl-o-Chlorphenylester* bildet ein bei 314 bis 316° siedendes Oel. Mit Benzolsulfochlorid liefert p-Chlorphenol den *Benzolsulfonsäure-p-Chlorphenylester* als ein farbloses, dickes Oel. *Mr.*

P. Kauschke. Ueber die Einwirkung von Brom auf salicylsaures und benzoësaures Phenyl, benzoësaures o-, m- und p-Kresyl und benzoësaures Guajacol[1]). — Salol — salicylsaures Phenyl — läfst sich sehr leicht bromiren und man erhält Mono-, Di- und Tribromsalol. Letzteres entsteht in offenen Gefäfsen nur sehr wenig, dagegen erhielt Verfasser beim Erhitzen von 3,5 Mol. Brom und 1 Mol. Salol im Einschlufsrohr event. unter Zusatz von etwas Eisenchlorid oder Jod eine fast theoretische Ausbeute an Tribromsalol. Verwendet man 4,5 Mol. Brom, so gelangt man zu der höchsten Bromirungsstufe, dem Tetrabromsalol. *1, 2, 5-monobromsalicylsaures Phenyl* bildet rhombische Säulen vom Schmelzp. 111,5° (Eckenroth 98°). *1,2,3,5-dibromsalicylsaures Phenyl*, $C_6H_2(OH)Br_2COOC_6H_5$, bildet Nadeln vom Schmelzp. 126°. Daraus entstand eine wahrscheinliche m-m-Dibromsalicylsäure vom Schmelzp. 120 bis 121°, deren nadeliges Amid bei 170° schmilzt. *Tribromsalicylsaures Phenyl*, $C_6H(OH)Br_3COOC_6H_5$, (COOH:OH:Br:Br:Br = 1:2:3:5:?), bildet lange, bei 192° schmelzende Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Chloroform und Eisessig. Die Tribromsalicylsäure zersetzt sich beim Ansäuern des Verseifungsproductes, wobei Dibromsalicylsäure und Tribromphenol gebildet werden dürften. Das Natriumsalz ist schwer löslich und verkohlt über 250°. Das Amid bildet Tafeln vom Schmelzp. 97°. *Tribromsalicylsaures Bromphenyl*, $C_6H(OH).Br_3.CO.O.C_6H_4Br$, bildet in Alkohol fast unlösliche Nadeln vom Schmelzp. 164°. Es liefert beim Verseifen, aufser Bromphenol, dieselben Producte wie Tribromsalol. — Läfst man in Eisessiglösung 1 bis 2 Mol. Brom auf benzoësaures Phenyl einwirken, so erhält man nur *Benzoësäuremonobromphenylester* in glänzenden, weifsen Blättern vom Schmelzp. 102°, das in unreinem Zustande auch schon von List und Limpricht erhalten ist. Bei Verwendung von 3 bis 4 Mol. Brom und etwas Wasser entsteht ein goldgelber,

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 51, 210—213.

in Blättchen krystallisirender Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_8Br_7O_4$ neben dem Monobromderivat und einem Oel, das nach dem Auswaschen mit Wasser in weiſsen Krystallen vom Schmelzp. 88 bis 90° erstarrt und wohl ein Tribromphenol ist. Der goldgelbe Körper scheint durch Phenol gespalten zu werden, denn die Substanz zeigte darin nur das halbe berechnete Molekulargewicht. Da es sich mit SO_2 zu einer Verbindung, $C_{12}H_5Br_7O_4$, reduciren lassen soll, hält Verfasser es für eine Chinhydronverbindung. Unter Anwendung von 1 Mol. Brom wurden ferner erhalten: *benzoësaures Brom-o-kresyl*, Blättchen, Schmelzp. 59°, *benzoësaures Brom-m-kresyl*, Nadeln, Schmelzp. 28°, *benzoësaures Brom-p-kresyl*, Oel, unter 0° Nadeln. *Benzoësaures Bromguajacol* bildet Prismen vom Schmelzp. 76 bis 78° und liefert beim Verseifen Bromguajacol als braunes Oel. *Mr.*

Balland. Ueber Verwendung von Aluminiumgefäſsen zum Aufbewahren von Carbolsäure [1]). — Eine 50proc. alkoholische Carbolsäurelösung hatte auch nach dreijähriger Einwirkung [2]) *Aluminium* nicht angegriffen. Auch krystallisirte Carbolsäure läſst bei Temperaturen bis zu 60° Aluminium vollständig intact. Es wurde daher empfohlen, die *Carbolsäure* anstatt in Glasflaschen, welche oft plötzlich springen, in Aluminiumflaschen mit Schraubenverschluſs aufzubewahren. *Fa.*

Wilhelm von Hankó. Zur Frage der Aufbewahrung von Carbolsäure [3]). — Wie Balland [4]) gefunden hat, wirkt Carbolsäure, krystallisirt oder in alkoholischer Lösung, weder in der Kälte noch bei 60 bis 70° auf Aluminium ein, so daſs sich für den Armeebedarf die Verwendung von Aluminiumflaschen zur Aufbewahrung von Carbolsäure empfiehlt. Dies giebt dem Verfasser Veranlassung, mit seinen Erfahrungen hinsichtlich der Anwendung von Zinn zu gleichem Zweck hervorzutreten. Gefäſse aus Zinn oder verzinntem Eisen wirken auf Carbolsäure in keiner Weise verändernd ein, wie auch umgekehrt Zinn durch Carbolsäure nicht angegriffen wird. Zinngefäſse sind billiger als solche aus Aluminium und dabei widerstandsfähiger. — Verfasser bespricht weiter das Rothwerden der Carbolsäure, welches nach seinen Untersuchungen [5]) eine Folge der Oxydation ist. Häufiges Umschmelzen des Phenols begünstigt daher diese Erscheinung. Die Gegenwart von gewissen Ammoniumverbindungen, Ammoniak

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 1, 309—311. — [2]) Vergl. Balland, JB. f. 1892, S. 704, 2657. — [3]) Chemikerzeit. 19, 1143. — [4]) Vergl. das vorangehende Referat. — [5]) Math. und Naturw. Ber. aus Ungarn 1891, S. 170.

und Staub der Luft, ferner der Metallgehalt des Gefäfses, sowie directes Sonnenlicht beschleunigen die Oxydation. Andererseits verhindert bezw. verzögert ein Zusatz von gepulvertem Zinnchlorür zu der geschmolzenen Carbolsäure ihr Rothwerden. *Wa.*

Nach einer Bemerkung von Zmerzlikar[1]) wird Aluminium von *Phenol* unter lebhafter Reaction und starker Wasserstoffentwickelung gelöst[2]). Aluminiumverbindungen der Phenole wurden schon 1884 von Gladstone und Tribe[3]) beschrieben. Bei der Destillation von Carbolsäure bildet sich kein *Anthracen*, sondern es entstehen nur *Pyrokresole.* *Se.*

Maurice François. Einwirkung von Phenol auf Mercurojodid[4]). — Verfasser hat früher[5]) gefunden, dafs Anilin Mercurojodid in Quecksilberjodid und Quecksilber zerlegt, dafs dieser Vorgang aber reversibel ist, und dafs demgemäfs nach erreichtem Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur die Menge des in Lösung vorhandenen Mercurijodids constant wird. Genau dasselbe wurde für die Einwirkung des Phenols auf das Quecksilberjodür festgestellt. Verfasser arbeitete beim Siedepunkt des Phenols und constatirte, dafs das Gleichgewicht erreicht war, wenn 100 g der Lösung 2,75 g Mercurijodid enthielten. Das Gleichgewicht wurde sowohl erreicht, ausgehend vom Jodür, als auch ausgehend von Quecksilber und Jodid. Die Menge des vorhandenen Mercurijodids wird bestimmt, indem man von der am Rückflufskühler erhitzten Phenollösung eine bestimmte Menge abfiltrirt. Das erstarrte Filtrat wird mit so viel Wasser versetzt, um das Phenol zu lösen, und das ausgeschiedene rothe Jodid abfiltrirt. Man wäscht es mit an Mercurijodid gesättigtem Wasser aus. Man trocknet das Filter über Schwefelsäure, löst das Mercurijodid in siedendem Alkohol und wiegt das Filter wieder, wobei auf dem Filter eine geringe Menge Jodür zurückbleibt. Siedendes Phenol vermag bei Ausschlufs von Quecksilber beträchtliche Mengen von Jodid zu lösen, das sich alsdann in der gelben Modification absetzt und nur langsam in die rothe übergeht. Eine solche Lösung löst auch etwas Mercurojodid, das auf diesem Wege krystallisirt erhalten werden kann. *Mr.*

Al. J. Zaharia. Ueber die Einwirkung des Phosphortri- und -pentachlorids auf die halogenisirten Phenole[6]). — Läfst man auf

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 468. — [2]) Vgl. die gegentheilige Angabe von Donath (Verhalten von Aluminium gegen Wasser), Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 141. — [3]) JB. f. 1882, S. 1035 f.; f. 1886, S. 1599 f. — [4]) Compt. rend. **121**, 768—770. — [5]) Dieser JB., S. 1569. — [6]) Bull. Soc. de Sciente Fisice **4**, 130—135; Ref.: Chem. Centr. **67**, I, 100.

ein Gemenge von Trichlorresorcin mit PCl_3 bei 250 bis 280° C. PCl_5 einwirken, so entsteht nach der Gleichung: $C_6HCl_3(OPCl_2)_2 + 2PCl_5 = C_6HCl_5 + 2POCl_3 + 2PCl_3$ *Pentachlorbenzol.* Im Reactionsgemisch findet sich aber auch *Hexachlorbenzol.* — Erhitzt man 50 g Trichlorphenol mit 250 g PCl_3 bis zum Aufhören der HCl-Entwickelung, hält, nach Zusatz von 50 g PCl_5, die Temperatur dann fünf bis sechs Stunden auf 200 bis 300° C., destillirt darauf PCl_3 ab, gieſst zum Schluſs das Uebrigbleibende langsam in kaltes Wasser und behandelt die entstehende Fällung mit concentrirter Kalilauge, so erhält man zwei Körper: einmal *1,2,4,6-Tetrachlorbenzol*, das in Wasser unlöslich, in Benzol löslich ist und bei 54 bis 55° C. schmilzt, — zum anderen resultirt das in Wasser leicht lösliche Kalisalz des *einsäurigen Trichlorphenylphosphats*, $(C_6H_2Cl_3O)_2POOH$. Die freie Säure hat den Schmelzp. 230° C. Verfasser ist der Ansicht, daſs nach der Gleichung $2C_6H_2Cl_3OPCl_2 + POCl_3 = (C_6H_2Cl_3O)_2POCl + 2PCl_3$ zunächst ein Säurechlorid entsteht, das durch Wasser in die obige Verbindung übergeht. Es wurden das Ammonium-, Kalium-, Baryum-, Silber- und Kupfersalz, sowie der Methylester (Schmelzp. 132 bis 133° C.) hergestellt. *Wa.*

L. Edeleanu und Enescu. Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Trihalogenphenole [1]. — Bei der Auflösung von *1,3,5-Trichlorphenol* und Nitrosodimethylanilin in erwärmtem Petroläther entsteht durch Addition von 2 Mol. Phenol zu 1 Mol. Nitrosodimethylanilin eine Fällung. Dies Product ist ein leicht zersetzlicher Körper, wird z. B. durch verdünnte Salzsäure wieder in seine Componenten zerlegt unter Bildung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin. Es schmilzt bei 90 bis 91° C. Löst man die beiden Ausgangsproducte in Alkohol und läſst sie bei Siedetemperatur des Lösungsmittels auf einander einwirken, so entsteht Azoxydimethylanilin. — *Tribromphenol* giebt das analoge Additionsproduct. Die blauvioletten Krystalle (aus Petroläther) schmelzen bei 89 bis 90° C. und verhalten sich der Trichlorverbindung ganz ähnlich. Einwirkung der beiden Componenten auf einander in siedendem Alkohol führt auch hier zu Azoxydimethylanilin. — Die Verbindung von Nitrosodimethylanilin mit Trijodphenol erhielten die Verfasser nicht in reinem Zustande. — Führt man mehrwerthige Phenole in die Reaction ein, so verläuft diese etwas anders: es treten gleiche Moleküle *Trichlorresorcin* und Nitrosodimethylanilin zu einem Additionsproduct zusammen, welches aus

---

[1]) Bull. Soc. de Sciente Fisice 4, 15—19; Ref.: Chem. Centr. **66**, II, 218.

Benzol violette Krystalle bildet, die bei 120° C. schmelzen. — Gelegentlich der Darstellung von Trijodphenol aus Jod und Phenol in alkalischer Lösung erhielten die Verfasser beim Ansäuern dieser Lösung aufser Trijodphenol noch einen neuen Körper, vom Schmelzp. 215 bis 220° C., dessen Zusammensetzung noch nicht klar gestellt ist. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, löst er sich schwer in Alkohol, Chloroform und Benzol, gar nicht in Alkalien. Aus Schwefelkohlenstoff scheidet er sich als blaues Pulver ab. *Wa.*

Et. Barral. Einwirkung von Säurechloriden auf das α-Hexachlorphenol in Gegenwart von Aluminiumchlorid; Bildung von Estern des Pentachlorphenols [1]). — Setzt man 1 Mol. wasserfreies *Aluminiumchlorid* zu einer abgekühlten Lösung von 2 Mol. *Hexachlorphenol* und 2 Mol. eines Säurechlorids in reinem Schwefelkohlenstoff (etwa 4 Gewichtsthle. auf 1 Thl. Hexachlorphenol), so bildet sich zunächst unter Temperaturerhöhung eine organometallische *Additionsverbindung*, $C_6Cl_7–O–Al_2Cl_5$, welche sich in gelben Krystallen abscheidet, wenn die Flüssigkeit auf die ursprüngliche Temperatur abgekühlt wird. Erwärmt man dagegen auf 35 bis 40°, so tritt eine heftige Reaction ein, bei welcher auch etwas Salzsäure entweicht. In der Flüssigkeit bilden sich gelbe, bei längerem Erhitzen braun werdende Krystalle. Es ist indessen zur Beendigung der Reaction nur nöthig, die Flüssigkeit einige Minuten auf dem Wasserbade zu erhitzen. Es hat sich bei der Reaction zunächst Chlor abgespalten und das *Pentachlorphenat des Aluminiumchlorids*, $C_6Cl_5–O–Al_2Cl_5$, gebildet. Dieses reagirt dann mit dem Säurechlorid unter Bildung des entsprechenden Esters, z. B. $C_6Cl_5–O–COCH_3$. Das freie Chlor reagirt mit dem Schwefelkohlenstoff nach der Gleichung: $CS_2 + 2Cl_2 = SCl_2 + CSCl_2$. Die freie Salzsäure entsteht wahrscheinlich durch Einwirkung des Chlors auf das Säurechlorid. Die Krystalle werden mit Wasser gewaschen und dann aus Benzol oder Petroläther umkrystallisirt. Die Reinigung ist leichter, als bei Darstellung der Ester in zugeschmolzenen Röhren, die Ausbeute beträgt gegen 90 Proc. der theoretischen. — Das *Acetat des Pentachlorphenols* krystallisirt in langen, dünnen, monoklinen Prismen vom Schmelzp. 149,5 bis 150,5° [2]). Es ist sehr beständig und wird erst durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 120° vollständig verseift. Das *Propionat* des Penta-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 340—345; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1344. — [2]) Weber und Wolf (JB. f. 1885, S. 1234) hatten 148 bis 149° angegeben.

chlorphenols bildet lange, weiſse, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 78,5° und wird durch Alkalien leicht verseift. — Das *Butyrat* war nicht ganz rein zu erhalten, weil es sich an feuchter Luft zersetzt. Aus Petroläther krystallisirt es in feinen Nadeln, welche bei 49° weich werden und bei 59 bis 62,5° schmelzen. — Das *Benzoat* krystallisirt in farblosen, stark lichtbrechenden monoklinen Prismen vom spec. Gew. 1,711 bei 18° und vom Schmelzp. 159 bis 160°. Es ist in Benzol ziemlich, in Alkohol, Ligroin und Petroläther wenig löslich. Wie das Acetat ist es sehr schwer verseifbar. *Fa.*

Et. Barral. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf α-Hexachlorphenol[1]. — I. *α-Hexachlorphenol* wurde mit wechselnden Mengen (auf 1 Mol. 1 bis 8 Mol.) wasserfreien *Aluminiumchlorids* im zugeschmolzenen Rohre 24 Stunden lang auf 160 bis 165° erhitzt. Das Reactionsproduct war stets eine braune, weiche Masse von krystallinischem Aussehen und lieferte bei der Behandlung mit Wasser *Pentachlorphenol*, *Chloranil*, Thonerde, Chlor und Salzsäure. Wahrscheinlich entsteht zunächst eine organometallische Verbindung, welche durch Wasser in folgender Weise zersetzt wird: $(C_6Cl_7O)_3Al_2Cl_3 + 4H_2O = Al_2O_3 + 2C_6Cl_5OH + C_6Cl_4O_2 6HCl + 2Cl_2$. II. 2 Mol. Hexachorphenol und 1 Mol. wasserfreies Aluminiumchlorid wurden im zugeschmolzenen Rohre 24 Stunden lang auf 170 bis 175° erhitzt. Als Hauptproducte entstanden *Hexachlorbenzol* und Kohlenstoffoxychlorid. III. Hexachlorphenol (30 g = 2 Mol.), in Schwefelkohlenstoff (80 g) gelöst, wurde mit wasserfreiem Aluminiumchlorid (13,3 g = 1 Mol.) versetzt, wobei eine Temperaturerhöhung eintritt[2]. Es wurde einige Minuten auf 40 bis 50 g erwärmt, wodurch die ursprünglich gelbe Flüssigkeit braun wird. Nach 24stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit abgegossen und die Krystalle mit Wasser zersetzt. Dabei entstand auſser *Pentachlorphenol* eine geringe Menge (etwa 0,3 g) kleine, weiſse, perlmutterglänzende Krystalle vom Schmelzp. 260 bis 265°. IV. Der Versuch III. wurde wiederholt, aber, anstatt nur einige Minuten auf 40 bis 50° zu erhitzen, wurde acht Stunden lang am Rückfluſskühler gekocht. Das beinahe schwarze Reactionsproduct enthielt $CSCl_2$, SCl_2 und gab bei der Zersetzung mit Wasser etwas *Pentachlorphenol*, Schwefel und ungefähr 2 bis 3 g *Pentachlorphenolcarbonat*, $CO(OC_6Cl_5)_2$. Dieser Körper bildet kleine, perlmutterglänzende Kryställchen vom Schmelzp. 265 bis 268°. Er ist ohne Zersetzung sublimirbar, vollständig unlöslich

---

[1] Bull. soc. chim. [3] 13, 345—348. — [2] Vgl. das vorstehende Referat.

in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Ligroin, etwas mehr in Benzol. *Fa.*

Et. Barral. Ueber drei Octochlorphenole [Trichloride des Pentachlorcyklohexanons][1]. — Setzt man bei der früher[2]) beschriebenen Methode zur Darstellung des *α-Hexachlorphenols*: Einleiten von Chlor in Phenol bei Gegenwart von Antimonpentachlorid, nachdem schon alles Phenol in Hexachlorphenol übergegangen ist, das Einleiten des Chlors fort, so entspricht die Gewichtszunahme einer Verbindung C_6Cl_8O. Das braune Reactionsproduct wurde pulverisirt, mit angesäuertem Wasser gewaschen, getrocknet und auf dem Wasserbade mit seinem halben Gewicht Ligroin behandelt, in dem es sich fast ohne Rückstand auflöst. Durch Umkrystallisiren wurde eine weiſse, krystallinische Masse erhalten, welche, wie sich herausstellte, aus drei verschiedenen Isomeren bestand. Die Trennung ist sehr schwierig, man muſs eine Ligroin- oder Petrolätherlösung sehr langsam verdunsten lassen und die so erhaltenen Krystalle mit der Hand auslesen. — Das *α-Octochlorphenol* entsteht leicht, wenn man Hexachlorphenol im Rohre für sich über 210° oder mit Brom auf 160 bis 170° erhitzt, ferner durch Einwirkung von Chlor auf Hexachlorphenol bei Gegenwart von Antimonpentachlorid (s. oben), endlich durch Chlorirung des Phenols in Gegenwart von wasserfreiem Eisenchlorid. Es krystallisirt in orthorhombischen Prismen, welche bei 103,5 bis 104° schmelzen und sich bei 250° zersetzen. — Das *β-Octochlorphenol* krystallisirt in orthorhombischen, abgeplatteten Prismen vom Schmelzp. 89,5 bis 90° und Zersetzungsp. 235°. Sehr fein pulverisirt, löst es sich in rauchender Schwefelsäure unter Umwandlung in ein *Diketon*, $C_6Cl_6O_2$. Letzteres schmilzt bei 87,5 bis 88,5°, riecht leicht nach Campher und ist verschieden von dem Diketon $C_6Cl_6O_2$ von Zincke und Fuchs[3]). Durch Phosphorpentachlorid wird es übergeführt in Octochlorphenol und das Chlorür von Julin. — *γ-Octochlorphenol* krystallisirt in monoklinen Prismen, ebenso lang als breit, bei 88 bis 89° schmelzend, bei 260° sich zersetzend. — Alle drei Octochlorphenole werden durch Zinn und Salzsäure zu Pentachlorphenol reducirt. Bei der Zersetzung durch Hitze entsteht Chlor und *Perchlordioxyphenylen.* Mit Essigsäureanhydrid geben sie den *Acetylester des Pentachlorphenols.* Sie sind viel beständiger als das Hexachlorphenol und aufzufassen als perchlorirte Ketone,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 490—492. — [2]) JB. f. 1894, S. 1344 f. — [3]) JB. f. 1892, S. 1582.

d. h. als *Trichloride des Pentachlorcyklohexanons.* Die Stellung der drei Chloratome bleibt noch zu bestimmen. *Fa.*

Firma Dr. F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von geruch- und geschmacklosen, neutralen, die Schleimhäute nicht angreifenden Stoffen aus phenolartigen Körpern. D. R.-P. Nr. 81375[1]). — Nach dem Verfahren des Patentes Nr. 58129[2]) lassen sich aus Chlorphenolen und m-Kresol oder deren Salzen durch Einwirkung von Phosgen Arzneistoffe herstellen, welche Carbonate der Ausgangsproducte sind und sich besser zum innerlichen Gebrauch eignen als diese selbst. *Smdt.*

Dr. F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Tribromphenolwismuth. D. R.-P. Nr. 78889[3]). — 30 kg Tribromphenol werden mit 4 kg Natriumhydroxyd und 150 Liter Wasser gelöst und mit 12 kg Wismuthnitrat gemischt. Das Reactionsproduct wird filtrirt, gewaschen und zur Entfernung freien Tribromphenols mit Alkohol extrahirt. Das gelbe *Tribromphenolwismuth* enthält etwa 50 Proc. Bi_2O_3. Es ist neutral, unlöslich in Wasser und anderen neutralen Lösungsmitteln, so gut wie ungiftig und ermöglicht eine sichere und schnelle Desinfection des Darmes. Auch die Erdalkalisalze des Tribromphenols können verwendet werden. *Smdt.*

L. Brugnatelli. Ueber Pikrinsäure[4]). — Obschon Lehmann bereits 1882[5]) auf den Hemimorphismus der Pikrinsäure aufmerksam machte, wird dieselbe in den Lehrbüchern immer noch dem rhombischen System untergeordnet. Verfasser hat Krystalle aus verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt und stimmt in seinen Beobachtungsresultaten mit Lehmann überein. Er macht ferner darauf aufmerksam, dafs die Winkelwerthe, aus welchen Rammelsberg das Axenverhältnifs berechnete, von Mitscherlich versehentlich unrichtig angegeben wurden. Bei Einsetzung der richtigen Werthe ist $a:b:c = 1{,}0389:1:1{,}0671$. — Die vom Verfasser untersuchten Krystalle waren tafel-, zuweilen blätterförmig nach {100} ausgebildet, immer nach der Axe [001] gestreckt. Manche zeigten auch octaëdrischen Habitus. Der hemimorphe Charakter wird in fast allen Fällen bedingt durch die Form {001} mit der einzigen Fläche (001). Diese ist meist nur mit Lupe oder am Goniometer wahrnehmbar, bei gröfserer

---

[1]) Patentbl. 16, 480. — [2]) Daselbst 12, 784. — [3]) Daselbst 16, 98. — [4]) Zeitschr. Kryst. 24, 274—280; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 753. — [5]) JB. f. 1882, S. 368 f.

Entwickelung ist sie gerundet oder stark parallel [010] gestreift, so dafs eine Messung unmöglich ist. Die beobachteten Winkelwerthe führen zu dem Axenverhältnifs $a:b:c = 1{,}0305:1:1{,}0434$. — Auch über die optischen Eigenschaften stellte der Verfasser Beobachtungen an. Pyroelektrische Versuche mit grofsen und kleinen Krystallen bestätigten den Hemimorphismus. *Wa.*

Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Pentanitrophenyläther. D. R.-P. Nr. 81970[1]). — Tri- oder Tetranitrophenyläther wird in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure mit concentrirter Salpetersäure behandelt. Der *Pentanitrophenyläther* wird nach dem Erkalten durch Wasser abgeschieden und aus Eisessig umkrystallisirt. Glänzende Nadeln vom Schmelzp. 210°, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aceton leicht löslich. Die Verbindung soll als Sprengstoff Verwendung finden. *Smdt.*

Arnold Voswinkel. Ueber einige Thioderivate der Phenole[2]). — Wie Tassinari[3]) gefunden hat, führt die Einwirkung von Thionylchlorid auf die Phenole nicht zu Schwefligsäureestern, sondern in secundärer Reaction (nachdem eine Zersetzung des Thionylchlorids, wahrscheinlich in SCl_2, SO_2 und Cl vorherging) zu Körpern von der allgemeinen Formel OH–R–S–R–OH, wobei R den Phenolrest bedeutet. Der Verfasser konnte die Richtigkeit dieser Angabe, welche auf analytische Befunde gestützt ist, auch experimentell bestätigen, indem er die betreffenden Verbindungen in Kalilauge löste und letztere mit Säure übersättigte. Es wurde hierbei das angewendete Thioderivat stets in unverändertem Zustande wieder ausgefällt, während dasselbe gespalten sein mufste, falls es einen Ester der schwefligen Säure repräsentirte. — Durch Einwirkenlassen von 1 Mol. Thionylchlorid auf 2 Mol. Phenol in ätherischer Lösung stellte der Verfasser folgende Verbindungen her: 1. *Thiophenol.* Schuppenförmige, farblose Krystalle. Schmelzp. 148° C. (nach Tassinari 150°). — 2. *Thio-β-naphtol.* Kleine, farblose Krystalle. Schmelzp. 216° C. (Tassinari 215 bis 216°). — 3. *Thio-α-naphtol.* Gelbe, amorphe Masse. — 4. *Thio-o-kresol.* Flüssig. — 5. *Thio-p-kresol.* Wie voriges auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar. — 6. *Thiosalicylsäuremethylester.* Flüssig. — 7. *Thioguajacol*, flüssig, und 8. *Thioeugenol*, zähflüssig; zersetzen sich beide beim Destilliren. —

---

[1]) Patentbl. 16, 554. — [2]) Pharm. Zeitg. 40, 241—242. — [3]) Gazz. chim. ital. 20, 362; JB. f. 1890, S. 1247; s. auch Krafft, Ber. 7, 384; Ber. 22, 821; JB. f. 1889, S. 1430 ff.

9. *Thioresorcin.* Gelbe, harte, amorphe Masse. Schmelzp. 120° C. — 10. *Thiothymol.* Farblose, derbe Krystalle. Schmelzp. 146°. — 11. *Thiomenthol.* Farblose Nadeln. Schmelzp. 52°. — Nach Angabe des Verfassers ist von Hägele (Dissertation Rostock) der wahre Phenolester der symmetrischen schwefligen Säure erhalten aus Thionylchlorid und Phenolnatrium. *Wa.*

Ed. Bourgeois. Ueber die Einwirkung der Monobromderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe auf die Bleimercaptide. III. Mittheilung: Ueber aromatische Sulfide[1]. — Die Reaction zwischen Monobromderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe und Bleisalzen der Thiole, die bereits Krafft und Bourgeois[2] zur Synthese von Sulfiden verwendet haben, verläuft nach den eingehenden Studien des Verfassers in drei Stadien. I. Physikalische Auflösung des Bleisalzes in dem Bromid zu einer rothen Flüssigkeit bei einer unter 175° liegenden Temperatur. II. Bildung des Mercaptobrombleis zwischen 180 und 190° nach folgender vom Verfasser angeführten, indessen noch zu vereinfachenden Gleichung[3]: $2(RS)_2Pb + 4R'Br = (RS)_2Pb . PbBr_2 + 2RSR' + 2R'Br$. Der Verlauf dieser Phase ist nur dann quantitativ, wenn das Bleimercaptid sich nicht spontan unterhalb 220° zersetzt und die doppelte Umsetzung unter 190° bewerkstelligt wird, woraus folgt, dafs die zersetzlichen Bleisalze aliphatischer Thiole ebenso wenig verwendbar sind, wie die erst oberhalb 300° angreifbaren aromatischen Polythiole. III. Einwirkung der organischen Bromide auf die Mercaptobleibromide: $(RS)_2Pb . PbBr_2 + 2R'Br = 2R.S.R' + 2PbBr_2$. Diese Reaction verläuft erst bei 225 bis 230°, wobei als Nebenreaction eine Zersetzung des Thiobleibromids nicht ausgeschlossen ist. Der Verfasser glaubt im Stande sein zu können, den Verlauf der Reaction II. quantitativ zu verfolgen und die Reactionsgeschwindigkeit zu messen. Zur Darstellung der Sulfide wurden stets 1 Mol. Mercaptid mit 2,5 bis 3 Mol. Bromid einige Stunden auf 225 bis 230° erhitzt, das Product mit Aether extrahirt und der Extractionsrückstand im Vacuum rectificirt, wobei zuerst überschüssiges Bromid, sodann das gesuchte Sulfid überging. Die benöthigten Thiophenole wurden nach Leuckart[4] oder Otto[5] gewonnen, wobei es sich als praktisch erwies, die Sulfochloride oder das Rohproduct aus Phosphorpentachlorid und sulfinsaurem Natrium direct mit verdünnter

[1] Ber. 28, 2312—2330. — [2] JB. f. 1890, S. 1163, 1256; f. 1891, S. 1367. — [3] Im Original ist die Gleichung durch einen Druckfehler entstellt. — [4] JB. f. 1890, S. 1147. — [5] JB. f. 1876, S. 449.

Schwefelsäure und Zinkstaub zu reduciren. — *Phenylsulfid*, $(C_6H_5)_2S$, farbloses, stark lichtbrechendes, nur schwach und nicht unangenehm riechendes Oel, das beim Destilliren unter Atmosphärendruck den bekannten, lauchartigen Geruch annimmt. Auf — 40° abgekühlt, wird es zähe, aber erstarrt nicht. Siedepunkt (corr.) 296° (760 mm), 213° (100 mm), 189,5° (50 mm), 151,5° (11 mm); d_4^0 1,1290, d_4^{15} 1,1166, d_4^{30} 1,1040. Das *Dibromderivat* schmilzt bei 111,5° und siedet bei 225 bis 226° (11 mm). Aus den Mutterlaugen gewinnt man ein *Monobromid* vom Schmelzp. 25,7°. — *Phenyl-o-tolylsulfid*, C_6H_5S-o-$C_6H_4.CH_3$, aus Bleiphenylmercaptid und o-Bromtoluol als farblose und geruchlose, lichtbrechende Flüssigkeit von folgenden Siedepunkten und Dichten: 306,5° (760 mm), 222,5° (100 mm), 200,5° (50 mm), 160,5° (11 mm); d_4^0 1,1131, d_4^{15} 1,1012, d_4^{30} 1,0893. *Phenyl-m-tolylsulfid*, ebenfalls farb- und geruchlos, erstarrt bei — 18° und schmilzt bei — 6,5°. Siedepunkte: 309,5 (760 mm), 226° (100 mm), 203,5° (50 mm), 164,5° (11 mm); d_4^0 1,1058, d_4^{15} 1,0937, d_4^{30} 1,0816. *Phenyl-o-tolylsulfid*, Schmelzp. 15,7°; $d_4^{15,7}$ 1,0900. Siedepunkte: 311,5° (760 mm), 228,5° (100 mm), 206° (50 mm), 167,5° (11 mm). Daraus mit Permanganat das bekannte Phenyl-p-tolylsulfon vom Schmelzp. 124,5°. — Von den sechs isomeren *Phenylxylylsulfiden* werden folgende drei Isomere als farb- und geruchlose, stark lichtbrechende Oele, die bei — 40° nicht fest werden, erhalten: (*as.*) *Phenyl-o-xylylsulfid*, $(CH_3:CH_3:S.C_6H_5 = 1:2:4)$, Siedep. 181,5° (11 mm); d_4^0 1,0962, d_4^{15} 1,0847, d_4^{30} 1,0734. (*as.*) *Phenyl-m-xylylsulfid*, $(CH_3:CH_3:S.C_6H_5 = 1:3:4)$, Siedep. 172,5° (11 mm); d_4^0 1,0935, d_4^{15} 1,0817, d_4^{30} 1,0699. *Phenyl-p-xylylsulfid*, $(CH_3:CH_3:S.C_6H_5 = 1:4:2)$, Siedep. 171° (11 mm); d_4^0 1,0913, d_4^{15} 1,0795, d_4^{30} 1,0677. — *Phenylmesitylsulfid*, $C_6H_5SC_6H_2(CH_3)_3$, aus Brommesitylen als dicke, farb- und geruchlose Flüssigkeit. Siedep. 180° (11 mm); d_4^0 1,0817, d_4^{15} 1,0703, d_4^{30} 1,0588. — Von den *Ditolylsulfiden* wurden nur die drei dargestellt, die sich aus dem Bleisalze des p-Thiokresols und der drei Bromtoluole darstellen lassen. *o-p-Ditolylsulfid*, farb- und geruchlose Flüssigkeit vom Siedep. 173° (11 mm); d_4^0 1,0889, d_4^{15} 1,0774, d_4^{30} 1,0658. *m-p-Ditolylsulfid*, aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 27,8° und Siedep. 179° (11 mm). *p-p-Ditolylsulfid*, das bereits früher dargestellt war [1]), wurde aus

[1]) JB. f. 1879, S. 756; Purgotti, Gazz. chim. ital. **20**, 30; JB. f. 1890, S. 1984.

Alkohol umkrystallisirt, schmolz bei 57,3° und siedete bei 179° (11 mm), genau wie die m-p-Verbindung. — Aus dem Bleisalze des p-Thiokresols und den drei as. Bromxylolen gewinnt man *p-Tolyl-o-xylylsulfid*, ($CH_3 : CH_3 : S . C_7H_7 = 1:2:4$), das aus Alkohol in warzenförmigen Körnern vom Schmelzp. 28,6° und Siedep. 193,7° (11 mm) krystallisirt. *p-Tolyl-m-xylylsulfid*, ($CH_3 : CH_3 : SC_7H_7 = 1:3:4$), schwach gelbliches Oel vom Siedep. 188° (11 mm); d_4^0 1,0716, d_4^{15} 1,0614, d_4^{30} 1,0503. *p-Tolyl-p-xylylsulfid*, ($CH_3 : CH_3 : S . C_7H_7 = 1:4:2$), gelbliches Oel, das bei — 18° durch Ausfrieren gereinigt wird. Schmelzp. 6°; Siedep. 185° (11 mm); d_4^0 (flüssig) 1,0720, d_4^{15} 1,0606, d_4^{30} 1,0494. — *p-Tolylmesitylsulfid*, $C_7H_7SC_9H_{11}$, aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 89,6°; Siedep. 190° (11 mm). Wenig löslich in heifsem Alkohol, leicht löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. — Sulfide, welche sich vom Naphtalin ableiten, werden entweder aus Bromnaphtalinen und Bleisalz des Thiophenols oder, weil sich das Ausgangsmaterial besser beschaffen läfst, zweckmäfsiger aus Bleithionaphtolaten und Bromderivaten cyklischer Kohlenwasserstoffe erhalten, obwohl bei dieser Darstellung ein sorgfältiges Einhalten der Temperatur — nicht über 225° — nöthig ist. — *Phenyl-α-naphtylsulfid*, sowohl aus Bleinaphtylmercaptid und Brombenzol bei 225°, als auch aus Bleithiophenol und Bromnaphtalin bei 230°. Schmelzp. 41,8°; Siedep. 226° (11 mm); dieser Befund steht nicht im Einklange mit den Angaben Ziegler's[1]. Die sechs *Tolylnaphtylsulfide* sind bereits früher, wenn auch theilweise unrein, erhalten worden[2]. *o-Tolyl-α-naphtylsulfid*, Siedep. 227,5° (11 mm); d_4^{15} 1,1504. *o-Tolyl-β-naphtylsulfid*, Siedep. 229,5° (11 mm); d_4^{15} 1,1420. *m-Tolyl-α-naphtylsulfid*, Siedep. 229° (11 mm); d_4^{15} 1,1445. *m-Tolyl-β-naphtylsulfid*, Schmelzp. 60°; Siedep. 235° (11 mm). *p-Tolyl-α-naphtylsulfid*, Schmelzp. 40,5°; Siedep. 232,5° (11 mm). *p-Tolyl-β-naphtylsulfid*, Schmelzp. 70,5°; Siedep. 237° (11 mm). — Aus α- bezw. β-Naphtylbleimercaptiden und den drei as. Bromxylolen werden folgende sechs Sulfide gewonnen: *o-Xylyl-α-naphtylsulfid*, gelbe, zähe Flüssigkeit; Siedep. 246° (11 mm); d_4^{15} 1,1346. *o-Xylyl-β-naphtylsulfid*, aus Alkohol in weifsen Warzen; Schmelzp. 68°; Siedep. 251,5° (11 mm). *m-Xylyl-α-naphtylsulfid*, zähe Flüssigkeit vom Siedep. 239,5° (11 mm); d_4^{15} 1,1355. *m-Xylyl-β-naphtylsulfid*, schöne, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 39,6° und Siedep. 243,5° (11 mm). *p-Xylyl-α-naphtylsulfid*, Nadeln

[1]) JB. f. 1890, S. 1248. — [2]) JB. f. 1891, S. 1367.

vom Schmelzp. 36,2° und Siedep. 235° (11 mm). *p-Xylyl-β-naphtylsulfid*, Nadeln vom Schmelzp. 36,7° und Siedep. 240° (11 mm). — *Mesityl-α-naphtylsulfid*, aus Alkohol in glänzenden Tafeln vom Schmelzp. 120,6° und Siedep. 245° (11 mm). *Mesityl-β-naphtylsulfid*, Prismen vom Schmelzp. 87,5° und Siedep. 245° (11 mm). *Btz.*

Franz Kunckell. Ueber einige Selenderivate des Anisols und Phenetols[1]). — In Anschlufs an die Arbeit von Loth und Michaelis[2]) über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Anisol und Phenetol wurde das Verhalten dieser Phenoläther gegen *Selenylchlorid* untersucht. Durch Einwirkung von Selenylchlorid, $SeOCl_2$, (1 Mol.) auf eine ätherische Lösung von Anisol (2 Mol.) entsteht *Dichlorselenoanisol*, $SeCl_2(C_6H_4OCH_3)_2$. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Rohproduct wird durch Benzol vom überschüssigen Anisol, durch Wasser vom entstandenen Selendioxyd befreit und aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol (1 : 3) umkrystallisirt. Die reine Verbindung bildet kurze, hellgelbe Nädelchen vom Schmelzp. 159°, welche sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol, Aether und Wasser lösen und sauer reagiren. Aus der Mutterlauge des Dichlorselenoanisols scheidet sich bei weiterem Verdunsten *Selenoanisol*, $Se(C_6H_4OCH_3)_2$, ab, weifse, perlmutterglänzende Nädelchen vom Schmelzp. 48°, die in Chloroform, Essigsäure, Alkohol und Aether leicht löslich sind und beim Einleiten von trockenem Chlor in ihre Lösung in Chloroform in *Dichlorselenoanisol* übergehen. — *Dibromselenoanisol*, $SeBr_2(C_6H_4OCH_3)_2$, entsteht beim Vermischen von Brom (1 Mol.) mit der abgekühlten Lösung von Selenoanisol (1 Mol.) in Chloroform, es krystallisirt aus Alkohol in ziegelrothen Nädelchen vom Schmelzp. 124°. Das *Dijodselenoanisol* ist eine nicht krystallisirbare, rothbraune, syrupdicke Flüssigkeit. Bei der Behandlung der erwähnten Halogenverbindungen mit feuchtem Silberoxyd oder Alkalilauge entsteht *Dihydroxylselenoanisol*, $Se(OH)_2.(C_6H_4.OCH_3)_2$, welches sich aus Alkohol in weifsen, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 137° ausscheidet. — Phenetol wirkt auf Selenylchlorid ähnlich wie auf Anisol ein. *Dichlorselenophenetol*, $SeCl_2(C_6H_4OC_2H_5)_2$ (aus 1 Mol. Selenylchlorid und 2 Mol. Phenetol), krystallisirt aus Chloroform-Alkohol in gelben Krystallnadeln vom Schmelzp. 140°, welche leicht in Chloroform, schwer in Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser löslich sind. *Selenophenetol*, $Se(C_6H_4OC_2H_5)_2$, findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung der vorigen Verbindung und kann, entsprechend dem

[1]) Ber. 28, 609—612. — [2]) JB. f. 1894, S. 1337 ff.

betreffenden Anisolderivat, aus gleichen Molekülen Selenylchlorid und Phenetol dargestellt werden. Die reine Verbindung krystallisirt aus Alkohol in langen, weifsen Nadeln, die bei 56° schmelzen und sich leicht in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Aether lösen. *Dibromselenophenetol*, $SeBr_2(C_6H_4OC_2H_5)_2$, bildet kleine, rothe, bei 123° schmelzende Nadeln, die in Chloroform leicht löslich sind. *Dijodselenophenetol*, $SeJ_2(C_6H_4OC_2H_5)_2$, krystallisirt in dünnen, kaffeebraunen Nädelchen, die bei 96° schmelzen und ebenfalls in Chloroform leicht löslich sind. *Dihydroxylselenophenetol*, $Se(OH)_2(C_6H_4OC_2H_5)_2$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 145°, die in Alkohol und Chloroform leicht löslich sind und, ebenso wie die entsprechende Anisolverbindung, durch concentrirte Salzsäure wieder in das Chlorid übergeführt werden. — Die Dihydroxylverbindungen des Anisols und Phenetols verhalten sich wie schwache Basen, die Halogenderivate stellen Salze dieser Basen dar. *Se.*

F. Zeiser. Ueber einige schwefel-, selen- und tellurhaltige Ditolylverbindungen [1]). — Krafft und Lyons [2]) zeigten, dafs in Quecksilberverbindungen das Metall leicht durch Schwefel, Selen oder Tellur ersetzbar ist. Auf Grund dieser Beobachtungen wurden die folgenden Ditolylderivate bereitet: *Diorthotolyltellurid*, $(o\text{-}CH_3.C_6H_4)_2Te$, durch 12stündiges Erhitzen von Quecksilberdiorthotolyl (8 Thle.) [Schmelzp. 107°; Siedep. 219° (14 mm)] mit Tellur (5,6 Thle.) im geschlossenen Rohre in einer Kohlensäureatmosphäre bei 225 bis 235°. Das durch Rectificiren im Vacuum gereinigte Präparat schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 37 bis 38° und siedet bei 202,5° (16 mm). Es liefert mit Brom in ätherischer Lösung das *Diorthotolyltelluridbromid*, $(o\text{-}CH_3C_6H_4)_2TeBr_2$, hellgelbe Prismen vom Schmelzp. 182°. *Diparatolyltellurid*, $(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2Te$, aus 8 Thln. Quecksilberdiparatolyl vom Schmelzp. 238° und 5,6 Thln. Tellur nebst 3 bis 4 Thln. Benzol in analoger Weise. Aus verdünntem Alkohol in blendend weifsen, kleinen, prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 63 bis 64° und Siedep. 210° (16 mm). *Diparatolyltelluridbromid*, $(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2TeBr_2$, hellgelbe Tafeln vom Schmelzp. 201°. *Diorthotolylselenid*, $(o\text{-}CH_3C_6H_4)_2Se$, in entsprechender Weise aus 12 Thln. Quecksilberdiorthotolyl mit 5,2 Thln. Selen durch 12stündiges Erhitzen auf 220° und kurzes Steigern der Temperatur auf 235 bis 240°. Blendend weifse, rechteckige Tafeln aus starkem Alkohol. Schmelzp. 61 bis 62°. Siedep. 186° (16 mm). Das *Diorthotolylselenidbromid* zersetzt sich

[1]) Ber. 28, 1670—1675. — [2]) JB. f. 1894, S. 1305 ff.

bereits bei 84° und ist nicht rein erhalten worden. Oxydirt man das Diorthotolylselenid mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 und fällt die Lösung mit concentrirter Salzsäure, so erhält man *Diorthoselenidchlorid*, $(o-CH_3C_6H_4)_2SeCl_2$, vom Schmelzp. 152 bis 153°, das mit gekühlter, mäfsig verdünnter Natronlauge verrieben und kurze Zeit erwärmt das aus Benzol in glasglänzenden Blättchen krystallisirende *Diorthotolylselenoxyd*, $C_{14}H_{14}SeO$, vom Schmelzp. 116° (unscharf) liefert. *Diparatolylselenid*, $(p-CH_3C_6H_4)_2Se$, durch Einwirkung von 10 Thln. Quecksilberdiparatolyl auf 4,2 Thle. Selen in 2 Thln. Benzol. Aus Alkohol wird es nach dem Fractioniren in langen, säulenförmigen Krystallen erhalten vom Schmelzp. 69 bis 69,5° und Siedep. 196 bis 196,5° (16 mm). *Diparatolylselenidbromid*, $(p-CH_3.C_6H_4)_2SeBr_2$, mikroskopische, gelbrothe, lange Prismen mit schief aufgesetzten Endflächen. Schmelzp. 162°. Das entsprechende Chlorid schmilzt bei 177 bis 178°. Das hieraus mit Natronlauge erhaltene *Diparatolylselenoxyd* krystallisirt in glänzend weifsen Nadeln vom Schmelzp. 90°. Die wässerige Lösung zeigt mäfsig stark basische Reaction. *Diorthotolylsulfid*, $(o-CH_3.C_6H_4)_2S$, aus 5 Thln. Quecksilberverbindung und 0,8 Thln. Schwefelpulver. Nach dem Rectificiren aus Alkohol in blendend weifsen, durchsichtigen, rechtwinkligen Tafeln vom Schmelzp. 64° und Siedep. 175° (16 mm).

Vergleich der dargestellten Präparate.

	Schmelzpunkt		Siedepunkt bei 16 mm	
	Diorthotolyl	Diparatolyl	Diorthotolyl	Diparatolyl
Sulfid	64	57[1]	175	186
Selenid	62	69	186	196,5
Tellurid	38	64	202	210

Btz.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von m-Kresol. D. R.-P. Nr. 81484[2]). — Die von der Naphtalin-m-disulfosäure sich ableitenden Trisulfosäuren, welche eine Sulfogruppe im noch nicht substituirten Benzolrest und zwar in epi- oder peri-Stellung zur α-Sulfogruppe enthalten, oder die Producte, welche entstehen, wenn man in diesen Trisulfosäuren eine oder zwei Sulfogruppen durch OH bezw. NH_2 ersetzt, werden mit Aetzalkalien auf 150 bis 300° erhitzt. Das m-Kresol entsteht dabei

[1]) Präparat von Bourgeois. — [2]) Patentbl. 16, 480.

als Spaltungsproduct der zunächst gebildeten, in der Natronschmelze nicht beständigen Oxytoluylsäuren. *Smdt.*

K. Auwers. Ueber ein abnormes Tribromderivat des Pseudocumenols. I[1]). — Gelegentlich der Untersuchung des *Pseudocumenols*, $C_6H_2(CH_3)_3OH$, durch welche verschiedene Abweichungen dieses Körpers von dem sonstigen Verhalten der Phenole festgestellt wurden, wurde auch das von Reuter[2]) zuerst dargestellte Dibrompseudocumenol in gröfseren Mengen gewonnen. Die Ausbeute an Dibrompseudocumenol wurde jedoch durch die Bildung eines Nebenproductes, das bei 125° schmolz und ein Tribromid von der Zusammensetzung $C_9H_9Br_3O$ darstellte, bedeutend verringert. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen gelang es, diesen in Alkalien unlöslichen Körper als Hauptproduct zu gewinnen. Auffallend ist bei dem Verhalten dieses Körpers vor Allem die grofse Reactionsfähigkeit des einen Bromatoms, das beim Auflösen der Verbindung in Methyl- und Aethylalkohol in der Kälte gegen die Methoxy- und Aethoxygruppe ausgetauscht wird. Auch durch Säuren und Basen läfst sich das Bromatom in der Kälte substituiren, unter Eintritt der betreffenden Reste in die Verbindung. Bemerkenswerth ist, dafs die meisten Umsetzungsproducte des Bromkörpers, $C_9H_9Br_3O$, in Aetzalkalien, nicht aber in Carbonaten und in Ammoniak löslich sind, also einen ausgesprochenen Phenolcharakter tragen. Der Ersatz des beweglichen Bromatoms durch Hydroxyl gelingt schwieriger, am besten, wenn man zu einer siedenden Lösung des Körpers in Aceton tropfenweise Wasser setzt. Der so entstehende neue Körper besitzt die Formel $C_9H_8Br_2(OH)_2$, also die eines *Oxydibrompseudocumenols.* Es ist jedoch noch nicht sicher bewiesen, dafs er wirklich zwei Hydroxylgruppen enthält, da er nur *ein* Monoacetat bildet. Andererseits kann er aber in eine ätherartige Verbindung übergeführt werden, die aus zwei Molekülen des Oxykörpers unter Austritt eines Moleküls Wasser entsteht und noch zwei Phenolhydroxylgruppen enthält. Ein alkaliunlösliches *Monoacetat des Oxydibrompseudocumenols*, $C_9H_9Br_2O \,.\, C_2H_3O_2$, entsteht beim Kochen des Tribromderivates in Eisessiglösung mit Natriumacetat. Die Einwirkung organischer Basen auf das Tribromderivat erfolgt ebenso wie die der Alkohole unter Austritt von Bromwasserstoff. Es wurden so das Anilin- und das Piperidinderivat dargestellt, Körper von schwach saurem und schwach basischem Charakter, welche mit concentrirten Säuren Salze bilden. Erwärmt

---

[1]) Ber. 28, 2888—2902. — [2]) JB. f. 1878, S. 583 f.

man das Anilinderivat über seinen Schmelzpunkt, so macht sich keine Veränderung bemerkbar, das Piperidinderivat giebt dagegen schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade alles Piperidin ab und es hinterbleibt ein alkalilöslicher, stickstofffreier Körper von der Formel $C_9H_7Br_2(OH):C_9H_7Br_2(OH)$, der sich von dem Tribromderivat durch den Mindergehalt von 1 Mol. Bromwasserstoff unterscheidet. Versuche, zu diesem Körper durch Einwirkung tertiärer Basen, z. B. Dimethylanilin, zu gelangen, nahmen einen anderen Verlauf, es bildete sich ein directes Additionsproduct, $C_9H_9Br_2O.Br.N(CH_3)_2C_6H_5$, das durch Einwirkung von Alkalien in den Körper $C_9H_7Br_2(OH):N(CH_3)_2C_6H_5$ übergeht, der in seinem Verhalten den soeben erwähnten Anilin- und Piperidinderivaten gleicht, aber durch Erhitzen nicht stickstofffrei erhalten werden kann. Bei der Verwendung von Pyridin statt Dimethylanilin bildet sich zuerst auch ein directes Additionsproduct, das beim Verreiben mit Natronlauge oder Soda in der Kälte in einen leuchtend gelben, sehr unbeständigen Körper übergeht, der beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure allmählich alles Pyridin abgiebt. Es hinterbleibt eine Substanz von der Formel $C_9H_8Br_2O$, die aber nicht identisch ist mit der durch Erwärmen des Piperidinderivates erhaltenen Verbindung $(C_9H_7Br_2OH)_2$. Dieser Körper entsteht jedoch, wenn man das Condensationsproduct von Tribrompseudocumenol und Pyridin mit Natronlauge kocht; verwendet man anstatt Natronlauge Wasser, so bildet sich *Oxydibrompseudocumenol*. — Die bisher aufgeführten Umsetzungen des Tribrompseudocumenols, besonders aber diejenigen mit Alkoholen in der Kälte, finden durch die Annahme einer Bromoxylformel eine bessere Erklärung, als durch die einer Ketobromidformel. Es gelang jedoch bis jetzt noch nicht, aus den verschiedenen Umwandlungsproducten eine einwandfreie Constitutionsformel herzuleiten. — Der durch die Einwirkung von Methylalkohol auf Tribrompseudocumenol entstehende alkalilösliche Körper besitzt auch in seinem sonstigen Verhalten Phenolcharakter. Da Gruppen, die an einem Phenolsauerstoffatom haften, unter Umständen in den Kern eintreten können, so ist anzunehmen, dafs bei dieser Verbindung die Methoxylgruppe, da sämmtliche Kernwasserstoffatome ersetzt sind, in eine Seitenkette wandert. Dem Methoxylkörper käme also bedingungsweise folgende Formel zu:

```
      CH2.O.CH3
   Br/ \OH
     |   |
  CH3\ /Br
      CH3
```

Bei der Einwirkung von Anilin und Pyridin auf das Tribromderivat ist zuerst ein Ersatz des Bromatoms durch den Aminrest anzunehmen. Durch überschüssiges Alkali wird den Verbindungen 1 Mol. Bromwasserstoff entzogen. Tertiäre Basen reagiren analog den primären und secundären, die entstehenden Verbindungen tragen den Charakter von Ammoniumbromiden. Durch Natronlauge entsteht aus ihnen die freie Base. In dieser ist der Rest des tertiären Amins mittelst doppelter Bindung an das Tribrompseudocumenol gekettet. Wenn man auch beim Hydrobromid des Piperidinderivates den Austritt eines Moleküls Bromwasserstoff im gleichen Sinne annimmt, so würde die betreffende Verbindung nach folgender Gleichung in *Piperidin* und ein *Stilbenderivat* zerfallen:

$$2\,\begin{array}{c} CH:NH:C_5H_{10} \\ Br\quad OH \\ CH_3\quad Br \\ CH_3 \end{array} = 2\,NH:C_5H_{10} + \begin{array}{ccc} CH & = & CH \\ Br\quad OH & & OH\quad Br \\ CH_3\quad Br & & Br\quad CH_3 \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

Die Umsetzungen des Pyridinderivates lassen sich in analoger Weise erklären, auch hier entsteht durch Einwirkung von kochender Natronlauge unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Pyridin das eben erwähnte Stilbenderivat. — Die aufgestellten Formeln sollen nur ein Bild der eigenartigen Umsetzungen des Tribrompseudocumenols geben, sie machen auf absolute Richtigkeit keinen Anspruch. — Bis zur Feststellung der Constitutionsformel des Tribromderivats ist dasselbe als *Dibrompseudocumenolbrom* zu bezeichnen. Den Schlufs der Abhandlung bildet eine Zusammenstellung der bisher dargestellten, in den beiden nächsten Referaten näher zu besprechenden Körper, auf die in der Abhandlung enthaltenen Einzelheiten der theoretischen Erörterungen sei besonders verwiesen. *Se.*

K. Auwers und J. Marwedel. Ueber ein abnormes Tribromderivat des Pseudocumenols. II [1]). — Dieses und das folgende Referat enthält die experimentellen Einzelheiten über die Darstellung des Dibrompseudocumenolbroms und seiner Abkömmlinge. — Als Ausgangsmaterial diente Schuchardt'sches *Pseudocumidin*, dessen schwefelsaures Salz in verdünnter Lösung diazotirt und dann in *Pseudocumenol* übergeführt wurde. Zur Darstellung des *Dibrompseudocumenolbroms* werden je 2 g Pseudocumenol in

[1]) Ber. 28, 2902—2910.

kleinen Glasschalen mit 1 ccm Eisessig befeuchtet und dann möglichst schnell eine Mischung von 8 ccm Brom und 2 ccm Eisessig zugesetzt. Man läſst die dunkelrothe Flüssigkeit bedeckt stehen, wobei sie allmählich erstarrt. Wenn die auf Thon gestrichene und auf dem Wasserbade getrocknete Krystallmasse an Alkali nur noch wenig abgiebt — anderenfalls läſst man sie noch einige Zeit auf dem Wasserbade stehen —, so wird sie, fein zerrieben, mit wenig Eisessig versetzt und die dunkelrothe Lösung abgesaugt, dann zweimal mit Ligroin gewaschen und der Rückstand aus heiſsem Ligroin umkrystallisirt. Nach S. Avery werden gröſsere Mengen der reinen Substanz am besten gewonnen, indem man 10 g des Rohproductes in 20 ccm einer gesättigten heiſsen Lösung von Eisessig in Ligroin löst, filtrirt, nach dem Erkalten die Krystalle absaugt und sie noch dreimal in derselben Weise umkrystallisirt. — Das *Dibrompseudocumenolbrom* bildet, aus heiſsem Eisessig umkrystallisirt, groſse, flache Nadeln vom Schmelzp. 125 bis 126°. In Aether, Benzol und Chloroform ist es leicht, in kaltem Eisessig und Ligroin schwer löslich. Beim Auflösen in Methyl- und Aethylalkohol wird es zersetzt, ebenso durch Kochen mit Wasser. Alkali greift es in der Kälte fast gar nicht an. Aus der ätherischen Lösung des Körpers scheidet sich beim Schütteln mit Silbernitrat Bromsilber ab. — *Methoxydibrompseudocumenol*, $C_6Br_2OH(CH_3)_2CH_2(OCH_3)$, entsteht beim Kochen des Tribromderivates mit Methylalkohol und nachherigem Wasserzusatz, Aufnehmen der ausgeschiedenen Substanz in verdünnter Natronlauge und Ausfällen des Filtrates mit Salzsäure. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Ligroin bildet die Verbindung seideglänzende Nädelchen vom Schmelzp. 91 bis 92°, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sowie in Natronlauge leicht löslich, in Natriumcarbonat und Ammoniak fast unlöslich sind. Der Körper konnte nach der Schotten-Baumann'schen Methode leicht in einen *Benzoësäureester*, $C_6Br_2.OCOC_6H_5.(CH_3)_2.CH_2(OCH_3)$, Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 120° übergeführt werden, wodurch die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe bewiesen ist. Entsprechend diesen Verbindungen wurde auch das *Aethoxydibrompseudocumenol*, $C_6Br_2.OH(CH_3)_2CH_2(OC_2H_5)$, — seideglänzende Nädelchen vom Schmelzp. 85 bis 87° — und dessen *Benzoësäureester* — Nädelchen vom Schmelzp. 109 bis 110° — dargestellt. — Das *Anilinderivat*, $C_6Br_2.OH(CH_3)_2CH_2(NHC_6H_5)$, entsteht, wenn man zu einer Auflösung von Dibrompseudocumenolbrom in kaltem Benzol die halbe Gewichtsmenge Anilin zugiebt. Es scheidet sich Anilinbromhydrat aus; das Filtrat wird ein-

gedunstet, der krystallinische Rückstand mit Benzol gewaschen und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene reine Anilinderivat bildet gut ausgebildete, rhombenförmige, diamantglänzende Krystalle vom Schmelzp. 134 bis 134,5°, welche in kaltem Ligroin schwer, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und Aether löslich sind. In Alkali ist die Verbindung löslich, doch konnte das so entstandene Natriumsalz wegen zu grofser Löslichkeit in Wasser nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Kohlensäure und verdünnte Essigsäure fällen das Anilinderivat aus seiner alkalischen Lösung unverändert aus, Mineralsäuren bilden dagegen mit demselben wohlcharakterisirte Salze, die in kaltem Wasser unlöslich, in heifsem Wasser nur spurenweise löslich sind. Dargestellt wurden das *Bromhydrat*, das *Chlorhydrat*, das *Nitrat* und das *Sulfat*. Beim Erwärmen des Anilinderivates mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht die *Acetylverbindung*, $C_{17}H_{17}Br_2NO_2$, diamantglänzende Prismen vom Schmelzp. 223 bis 225°. — Die *Piperidinverbindung*, $C_6Br_2OH(CH_3)_2CH:NH:C_5H_{10}$, wird wie die entsprechende Anilinverbindung gewonnen. Das Rohproduct wird mit Wasser gewaschen, aus heifsem Alkohol umkrystallisirt und so in feinen, weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 91° erhalten. Der Körper gleicht in seinem Verhalten gegen Säuren und Alkalien dem Anilinderivat, nur sind seine Salze mit Mineralsäuren in Wasser leichter löslich. Durch die Darstellung des *Benzoësäureesters* — Nädelchen vom Schmelzp. 136,5 bis 137,5° — wurde die Hydroxylgruppe nachgewiesen. — Wie bereits im vorigen Referate erwähnt, unterscheidet sich das Piperidinderivat von dem Anilinderivat durch sein Verhalten beim Erwärmen. Erhitzt man es auf dem Wasserbade, so schmilzt es und nach etwa 20 Minuten tritt der Geruch nach *Piperidin* auf, wobei sich die Flüssigkeit allmählich verdickt, röthlich färbt und beim Erkalten zu einer steinharten, fleischfarbenen Masse erstarrt, welche, mehrfach aus heifsem Benzol umkrystallisirt, in derbe Prismen und Nadeln vom Schmelzp. 232,5 bis 234° übergeht. Man erhält so das *Tetramethyltetrabromdioxystilben*, $C_6Br_2(OH)(CH_3)_2CH:CH.C_6Br_2(OH)(CH_3)_2$. Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung konnte eine Bestimmung ihrer Molekulargröfse auf kryoskopischem Wege nicht vorgenommen werden. Es wurde daher ihr *Aethyläther*, $C_{22}H_{24}Br_4O_2$, durch zehnstündiges Erhitzen der Substanz mit der äquivalenten Menge Aetznatron, etwas mehr als 2 Mol. Jodäthyl und absolutem Alkohol im Rohr auf 100° dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig in diamantglänzenden Prismen vom Schmelzp. 171 bis 172,5°

gewonnen. Durch Gefrierpunktserniedrigung nach Beckmann wurde das Molekulargewicht dieses Aethers im Mittel zu 697 (berechnet 640) gefunden. *Se.*

K. Auwers und S. Avery. Ueber ein abnormes Tribromderivat des Pseudocumenols. III [1]). — Aequivalente Mengen *Dibrompseudocumenolbrom* und Dimethylanilin in Benzol gelöst, geben beim Erwärmen sofort eine Ausscheidung feiner Krystalle, die das *Additionsproduct von Dibrompseudocumenolbrom und Dimethylanilin*, $C_6Br_2 . OH(CH_3)_2CH_2 . NBr(CH_3)_2C_6H_5$, darstellen, und, aus siedendem Eisessig umkrystallisirt, bei 234 bis 236° schmelzen. Die Verbindung ist in Chloroform, Ligroin und Essigester unlöslich, sehr schwer löslich in Aether und Benzol, leicht löslich in heifsem Eisessig. Beim Kochen mit Wasser verliert sie allmählich 1 Mol. Bromwasserstoffsäure. Erhitzt man diesen Körper mit stark verdünnter Sodalösung auf dem Wasserbade, so wird langsam Bromwasserstoffsäure abgespalten, und es hinterbleibt das *Dimethylanilinderivat*, $C_6Br_2 . OH(CH_3)_2CH : N(CH_3)_2C_6H_5$, welches in Chloroform und Benzol sehr leicht, in heifsem Alkohol, Eisessig, Ligroin und Essigester leicht löslich ist und aus Alkohol in durchsichtigen Nadeln vom Schmelzp. 124° krystallisirt. Auch in verdünnten Alkalien ist die Verbindung leicht löslich, aus dieser Lösung wird durch schwache Säuren der Körper unverändert wieder gefällt, während sich auf raschen Zusatz überschüssiger Mineralsäuren seine Salze ausscheiden. Diese Salze sind in Wasser unlöslich, werden aber beim Kochen damit dissociirt. Das Dimethylanilinderivat liefert mit Benzoylchlorid und Natronlauge einen *Benzoësäureester*, $C_6Br_2 . O . COC_6H_5(CH_3)_2CH : N(CH_3)_2C_6H_5$, vom Schmelzp. 156 bis 158°. — Dibrompseudocumenolbrom, in Benzol gelöst, vereinigt sich mit Pyridin zu dem *Hydrobromid des Pyridinderivates*, $C_6Br_2 . OH(CH_3)_2CH_2(NBr) : C_5H_5$, einem weifsen, krystallinischen Körper vom Schmelzp. 236°, der das directe Additionsproduct beider Componenten darstellt. Diese Verbindung ist unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Essigester, wenig löslich in kochendem Alkohol, leicht löslich in heifsem Eisessig. Aus letzterem krystallisirt der Körper bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure mit 1 Mol. Wasser, wasserfrei erhält man ihn durch Umkrystallisiren des Rohproductes aus absolutem Alkohol. Beim Uebergiefsen dieses Körpers mit Natronlauge oder Sodalösung entsteht sofort ein lebhaft gelb gefärbter *Körper*, $C_9H_8Br_2O . NC_6H_5 . 2H_2O$, der sich jedoch sehr leicht

---

[1]) Ber. 28, 2910—2923.

unter Abspaltung von *Pyridin* und Wasser zersetzt. Diese Zersetzung tritt sowohl beim Erwärmen, wie auch beim Kochen mit Wasser, besonders aber beim Kochen mit absolutem Alkohol ein. Das in den meisten Lösungsmitteln unlösliche, bei 234° schmelzende *Zersetzungsproduct*, $C_9H_8Br_2O$, ist nicht identisch mit dem Körper, welcher, wie in dem vorstehenden Referate erwähnt, beim Erwärmen des Piperidinderivates auf dem Wasserbade entsteht. — *Oxydibrompseudocumenol*, $C_6Br_2OH(CH_3)_2CH_2OH$, entsteht sowohl aus dem Hydrobromid des Pyridinderivates durch längeres Kochen mit Wasser, als auch direct aus dem Dibrompseudocumenolbrom, wenn man zu einer siedenden, ziemlich concentrirten Lösung des letzteren in Aceton allmählich Wasser setzt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol schmilzt der ausgefallene Körper scharf bei 166°. — Kocht man eine heiſse Lösung von Dibrompseudocumenolbrom in Eisessig mit Wasser, so bilden sich drei verschiedene Körper: *Oxydibrompseudocumenol*, ein *Aether* und ein *Acetat* desselben. Durch Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen gelang es, die Ausbeute an dem *Aether des Oxydibrompseudocumenols* bis auf 78 Proc. der Theorie zu bringen. Der Schmelzpunkt dieses Aethers lag bei 252°, seine Formel ist: $C_6Br_2.OH(CH_3)_2CH_2.O.CH_2.C_6Br_2OH(CH_3)_2$, er ist durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. des Oxykörpers entstanden und in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Durch Herstellung eines bei 216° schmelzenden *Diacetates* (Kochen des Aethers mit Essigsäureanhydrid) wurde die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen nachgewiesen. — Die *Acetylverbindung des Oxydibrompseudocumenols* (Schmelzp. 113°) tritt als Nebenproduct bei der Darstellung des Oxykörpers auf. In besserer Ausbeute wird diese Acetylverbindung gewonnen, wenn man das Oxydibrompseudocumenol fünf bis zehn Minuten mit Essigsäureanhydrid kocht, die klare Lösung in Wasser gieſst und die sich hierbei ausscheidenden Krystalle aus Ligroin umkrystallisirt. Durch Zutropfen von Wasser zu seiner kochenden Lösung in Eisessig wird der Körper in die bei 252° schmelzende *ätherische Verbindung*, durch Kochen mit wässerigem Aceton quantitativ in das *Oxydibrompseudocumenol* vom Schmelzp. 166° übergeführt. Die Acetylverbindung wird durch kalte, verdünnte Natronlauge nur langsam gelöst, aus der Lösung scheidet sich beim Zusetzen von Mineralsäuren oder Einleiten von Kohlensäure ein weiſser Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus viel heiſsem Benzol bei 232° schmilzt und mit dem im vorigen Referate erwähnten, durch Erwärmen des Piperidinderivates entstehenden Zersetzungsproducte

identisch ist. — Die Reduction des Tribromderivates zum *Dibrompseudocumenol*, $C_6Br_2(CH_3)_3OH$, gelingt nicht durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, schwer bei der Einwirkung von Eisessig und Zink in der Hitze. Das hierbei durch ein ziemlich umständliches Verfahren gewonnene Dibrompseudocumenol krystallisirt aus Eisessig in glänzenden, in Alkalien unverändert löslichen Nadeln vom Schmelzp. 149°. Glatter verläuft die Reaction, wenn man zu einer verdünnten, ätherischen Lösung des Tribromderivates einige Stückchen Zink und einige Cubikcentimeter starke Bromwasserstoffsäure giebt und nach mehrstündigem Stehenlassen den Aether verdunstet. Die Zinksalze werden durch Waschen mit Wasser entfernt und das Dibrompseudocumenol durch Umkrystallisiren aus heifsem Eisessig gereinigt. *Se.*

H. P. Bayrac. Ueber die Darstellung des o-Isopropylphenols und des m-Propylphenols von Jacobsen[1]. — *Cumol* (erhalten in einer Ausbeute von 68 Proc. aus 500 g *Isopropylbromid* und 50 g Aluminiumchlorid) wurde durch viertägiges Erwärmen mit seinem $2^1/_2$fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade sulfonirt. In Uebereinstimmung mit den Angaben von Spica[2] und im Widerspruch mit denjenigen von Claus und Schulte im Hof[3] entstand hierbei viel mehr von der *p*- als von der *o-Sulfosäure.* Die Trennung durch die *Barytsalze* ist verhältnifsmäfsig einfach, das p-Salz ist in Wasser wenig, das o-Salz leicht löslich. Ersteres bildet grofse, glänzende, fischschuppenähnliche Platten, das o-Salz sieht seifenartig aus und erweist sich unter dem Mikroskop als aus Nadeln bestehend. Das o-Salz wurde in das Kaliumsalz übergeführt und letzteres zur Darstellung des *o-Isopropylphenols* mit seinem dreifachen Gewicht Aetzkali geschmolzen. Das *Indophenol* des o-Isopropylphenols konnte nicht krystallisirt erhalten werden, sondern nur in Form einer kupferfarbigen Paste. — Ueber die Darstellung des *m-Propylphenols* aus *Carvacrol* hat Jacobsen[4] keine näheren Angaben gemacht. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurde folgende Methode als zweckmäfsig erfunden. 100 g Carvacrol werden mit 500 g Aetzkali bei 200 bis 250° etwa acht Stunden lang geschmolzen. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dafs die Masse immer consistenter und schliefslich nahezu fest wird. Die erkaltete Schmelze wird in ungefähr einem Liter Wasser gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert und mit Aether erschöpft, welcher die

[1] Bull. soc. chim. [3] 13, 981—984. — [2] JB. f. 1879, S. 760. — [3] JB. f. 1886, S. 1767. — [4] JB. f. 1878, S. 809 f.

Isooxycuminsäure und etwas unverändertes Carvacrol löst. Der Verdunstungsrückstand wird acht Tage lang mit Wasserdampf destillirt, wobei zuerst das Carvacrol, dann die Säure übergeht. Letztere (Schmelzp. 93°) krystallisirt in der Vorlage vollkommen rein, die Ausbeute beträgt 20 g. Sie wurde im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde lang mit dem dreifachen Gewicht concentrirter Salzsäure auf 190° erhitzt, das Reactionsproduct mit Wasser gewaschen, mit Aether ausgezogen und dessen Verdunstungsrückstand destillirt. Das so erhaltene *m-Propylphenol* siedet bei 228° (corrigirt) und wird bei starker Abkühlung fest, die Krystalle schmelzen bei 26°. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch. Das m-Propylphenol läfst sich nach der von Bayrac schon früher[1]) angegebenen Methode leicht in sein Indophenol überführen, welches schöne, goldig schillernde Krystalle vom Schmelzp. 73 bis 74° bildet. *Fa.*

O. Wallach und F. Neumann. Ueber einige Verbindungen der Carvacrol- und Thymolreihe[2]). — *Amidocarvacrol* wurde durch Reduction des bei 153° schmelzenden *Nitrosocarvacrols* mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Das entstandene schwer lösliche Zinndoppelsalz des Amidocarvacrols wird durch Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung entzinnt. Das salzsaure Amidocarvacrol scheidet sich aus dem eingedampften Filtrate in dicken, bei 214 bis 215° schmelzenden Prismen aus. Aus dem Chlorhydrate läfst sich durch vorsichtiges Neutralisiren seiner wässerigen Lösung mit Ammoniak das freie Amidocarvacrol, eine sich in feuchtem Zustande sehr schnell oxydirende Substanz, gewinnen. Aus heifsem Methylalkohol krystallisirt die Base in farblosen, bei 134° schmelzenden Krystallen[3]), bei der Oxydation liefert sie ein bei 45 bis 46° schmelzendes Thymochinon. *Triacetylamidocarvacrol*, $C_{10}H_{12}[N(C_2H_3O)_2](O.C_2H_3O)$, entsteht beim Erhitzen des salzsauren Amidocarvacrols mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und Eingiefsen des erkalteten Reactionsproductes in Wasser. Das anfangs ölförmige Acetylderivat wird nach dem Waschen mit Sodalösung fest und schmilzt, aus heifsem Petroleumäther umkrystallisirt, bei 75,5°. — *Monoacetylamidocarvacrol*, $C_{10}H_{12}(NHC_2H_3O)(OH)$, bildet sich beim Kochen der Triacetylverbindung mit 2 Mol. Natriumhydroxyd in wässeriger Lösung, es schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem

[1]) JB. f. 1894, S. 1678 f. — [2]) Ber. 28, 1660—1665. — [3]) Paternò und Canzoneri (Ber. 12, 384; JB. f. 1879, S. 567) geben als Schmelzpunkt des Amidocarvacrols 304° an.

Alkohol bei 176 bis 177°, sein *Methyläther*, $C_{10}H_{12}(NH.C_2H_3O)(OCH_3)$, krystallisirt in feinen, in Wasser und Alkohol löslichen Nädelchen vom Schmelzp. 140°. Dieser *Monoacetylamidocarvacrolmethyläther*, dessen Acetylgruppe demnach am Stickstoff steht, verliert letztere beim Kochen mit Salzsäure und geht in das *Chlorhydrat des Amidocarvacrolmethyläthers*, $C_{10}H_{12}NH_2.OCH_3.HCl$, über, welches in Nadeln vom Schmelzp. 229° krystallisirt. Die sehr leicht oxydirbaren Salze dieses Chlorhydrats liefern, mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gekocht, den *Diacetylamidocarvacrolmethyläther*, $C_{10}H_{12}[N(C_2H_3O)_2](OCH_3)$, feine, bei 104° schmelzende Nädelchen. — Das aus *Nitrosothymol*, gelben, bei 162 bis 164° schmelzenden Nadeln, durch Reduction gewonnene *Amidothymolchlorhydrat* schmilzt bei 255°. Das aus seinem Chlorhydrate gewonnene freie *Amidothymol* krystallisirt aus Methylalkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 173° und gleicht vollkommen dem aus Carvoxim hergestellten Producte [1]). Beim Kochen des Amidothymolchlorhydrats mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht ein *Triacetylamidothymol*, $C_{10}H_{12}N(C_2H_3O)_2.O.(C_2H_3O)$, das aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 91° krystallisirt. Dieselbe Verbindung läfst sich auch aus Carvoxim darstellen. Das Umwandlungsproduct des Carvoxims ist also Amidothymol, nicht Amidocarvacrol. Beim Verseifen mit concentrirter Salzsäure liefert das Triacetylamidothymol ein bei 174,5° schmelzendes *Monoacetylamidothymol*, $C_{10}H_{12}NH.(C_2H_3O)OH$, das beim Methyliren, wenn auch langsamer und unvollständiger, wie die entsprechende Carvacrolverbindung, in den *Monoacetylamidothymolmethyläther*, $C_{10}H_{12}NH.C_2H_3O.CH_3$ (Schmelzp. 139°), übergeht. Aus diesem Aether läfst sich durch Kochen mit Salzsäure die Acetylgruppe entfernen, jedoch schwieriger, wie bei der isomeren Carvacrolverbindung. Das entstehende *Chlorhydrat des Amidothymolmethyläthers*, $C_{10}H_{12}(NH_2)(OCH_3).HCl$, bildet lange, bei 250° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. — Durch Einwirkung von Brom (21 g) bei 15 bis 20° auf die Lösung von Carvacrol (20 g) in Eisessig (20 g) kann ein *krystallisirtes Monobromcarvacrol*, $C_{10}H_{12}BrOH$ [2]), dargestellt werden, welches sich aus Ligroin in schönen, bei 46° schmelzenden Krystallen abscheidet. Die *Acetylverbindung* und der *Methyläther* dieses Bromcarvacrols sind Flüssigkeiten, welche nicht in den festen Zustand übergeführt werden konnten. *Se.*

---

[1]) JB. f. 1894, S. 1765 f. — [2]) Ein flüssiges *Monobromcarvacrol* ist von Mazzara (JB. f. 1886, S. 1257 ff.) aus Bromcymidin hergestellt worden.

M. Soderi. Ueber das Nitroamidothymol und Nitroamidocarvacrol[1]). — In Fortsetzung früherer Arbeiten von Mazzara[2]) wurde *Dinitrothymolbenzoyläther*[3]) (10 g) mit Zinn (11 g) und rauchender Salzsäure (35 bis 40 g) reducirt. Nach halbstündigem Erwärmen ist die Reaction beendigt. Das gereinigte Reductionsproduct erwies sich als ein Gemisch von *Amidobenzamidothymol*, $C_6H\equiv[-CH_3, -N, -O-C-C_6H_5, -C_3H_7, -NH_2]$, und *Nitroamidothymolbenzoyläther*, $C_6H\equiv[-CH_3, -NH_2, -OCOC_6H_5, -C_3H_7, -NH_2]$. Ersteres krystallisirt aus Petroläther, in dem es leicht löslich ist, in gelben Prismen vom Schmelzp. 107 bis 108°. Mit Benzoylchlorid giebt es das *Benzoylamidobenzamidothymol* vom Schmelzp. 174 bis 175°[3]), mit Essigsäureanhydrid das *Acetylamidobenzamidothymol*, $C_6H\equiv[-CH_3, -N, O-C-C_6H_5, -C_3H_7, -NHCOCH_3]$. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 207 bis 208°. Es löst sich auch in verdünnter Essigsäure und sehr leicht in Benzol. Der *Nitroamidothymolbenzoyläther* (s. oben) ist in Petroläther schwer, in Alkohol leicht löslich. Aus letzterem krystallisirt er in goldgelben Nadeln, welche bei 158 bis 160° schmelzen und auch in Benzol und Toluol löslich sind. Der Aether entsteht übrigens bei der Reduction des Dinitrothymolbenzoyläthers nur in geringer Menge. Durch alkoholische Kalilauge wird er schon in der Kälte verseift zu *Nitroamidothymol*, welches aus Alkohol in langen, rothbraunen Nadeln mit violetten Reflexen krystallisirt. Mit Essigsäureanhydrid giebt es schon in der Kälte *Acetamidonitrothymolacetyläther*, $C_6H\equiv[-CH_3, -NO_2, -OCOCH_3, -C_3H_7, -NHCOCH_3]$, aus Benzol in kleinen, gelben Prismen vom Schmelzp. 157 bis 159° krystallisirend. Für die obige Formel sprechen verschiedene Gründe. Einmal giebt Essigsäureanhydrid mit Amidoderivaten in der Kälte nur Monoacetamidoproducte. Ferner ist der Aether in verdünnter Kalilauge unlöslich, ein Beweis dafür, dafs nicht beide Acetylgruppen in die Amidogruppe, sondern eine derselben an Stelle des Hydroxylwasserstoffs getreten ist. Dafs letzteres schon in der Kälte möglich ist, wurde durch einen Versuch mit *Dinitrothymol* bewiesen, welches ebenfalls schon durch kaltes Essigsäureanhydrid in *Dinitrothymolacetylester* vom Schmelzp. 85° übergeführt wird. — Durch Verseifen des *Nitroamidocarvacrolbenzoyläthers*[4]) mit alkoholischer Kalilauge entsteht schon in der Kälte *Nitroamidocarvacrol*,

---

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 401—407. — [2]) JB. f. 1890, S. 1225 ff. — [3]) JB. f. 1890, S. 1229. — [4]) Daselbst, S. 1229.

$C_6H \equiv [-CH_{3[1]}, -OH_{[2]}, -NO_{2[3]}, -C_3H_{7[4]}, -NH_{2[5]}]$, welches sich aus Alkohol in tiefgelben Krystallen vom Schmelzp. 134 bis 135° abscheidet. Mit überschüssigem Essigsäureanhydrid liefert es wiederum schon in der Kälte *Acetamidonitrocarvacrolacetyläther*, $C_6H[-CH_{3[1]}, -OCOCH_{3[2]}, -NO_{2[3]}, -C_3H_{7[4]}, -NHCOCH_{3[5]}]$. Letzterer krystallisirt aus Benzol in weifsen Nadeln, schmilzt bei 222 bis 225° und ist, wie das entsprechende Thymolderivat, in verdünnter Kalilauge unlöslich. *Fa.*

F. B. Dains und J. R. Rothrock. Ueber einige Bromderivate des p-Isobutylphenols[1]). — Setzt man zu dem *p-Isobutylphenol*, in Wasser gelöst, oder zu seinem Natriumsalz, in Schwefelkohlenstoff suspendirt, die berechnete Menge Brom, so entsteht das *Monobrom-p-isobutylphenol* in Form eines dunklen Oeles, welches durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird. Aus Petroläther krystallisirt es in fächerförmigen Büscheln von stumpfen Nadeln, bei 50° schmelzend. Sein *Benzoylester* bildet feine Nadeln vom Schmelzp. 78,5°. Zur Darstellung des *Dibrom-p-isobutylphenols* wird das Phenol, in Wasser, Schwefelkohlenstoff oder Essigsäure gelöst, wiederum mit der berechneten Menge Brom versetzt. Das Dibrom-p-isobutylphenol krystallisirt aus Ligroin in grofsen, gelben Platten vom Schmelzp. 78°. Ueberschüssiges Brom führt das p-Isobutylphenol ebenfalls in das Dibromderivat über. Durch Oxydationsmittel wird letzteres zersetzt, doch ist es sehr wahrscheinlich, dafs beide Bromatome zur Hydroxylgruppe in Orthostellung stehen. *Fa.*

F. B. Dains. Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf den Methyläther des p-Isobutylphenols[2]). — Durch Erwärmen des Aethers mit Acetyl- und Aluminiumchlorid entsteht *o-Methoxy-p-isobutylacetophenon* in Form eines gelblichen, bald grünlich werdenden Oeles, das unter 749 mm Druck bei 262 bis 265° siedet und bei — 18° noch nicht fest wird. Das *Ketoxim* krystallisirt aus Ligroin in Nadeln vom Schmelzp. 113 bis 114°. Das analog dargestellte *o-Methoxy-p-isobutylbenzophenon* bildet ebenfalls ein gelbliches, beim Stehen grün werdendes Oel, das über 315° siedet. *Fa.*

R. Anschütz und H. Beckerhoff. Nachweis der Identität von A. Liebermann's Isoamylphenol mit Tertiäramylphenol[3]). — In der Voraussetzung, dafs das von A. Liebermann[4]) durch Erhitzen von Isoamylalkohol, Phenol und Chlorzink erhaltene Amylphenol nicht die Isoamylgruppe, $(CH_3)_2CH.CH_2.\overset{|}{C}H_2$, sondern

[1]) Amer. Chem. J. 17, 113—114. — [2]) Daselbst, S. 114—116. — [3]) Ber. 28, 407—410. — [4]) JB. f. 1881, S. 567 f.; f. 1882, S. 661.

die Tertiäramylgruppe, $(CH_3)_2.\overset{|}{C}.C_2H_5$, enthalte, wurden sowohl aus gewöhnlichem Amylalkohol, als aus Tertiäramylalkohol (Amylenhydrat) mittelst Phenol und Chlorzink die *Amylphenole* dargestellt und ihre Eigenschaften verglichen. Beide Körper sind in ihrem Aussehen, ihrer Art zu krystallisiren und ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel zum Verwechseln ähnlich, sie schmelzen und sieden bei derselben Temperatur. Das *Amylphenol* aus *Isoamylalkohol* schmilzt bei 93° und siedet bei 130,6° ($b = 12$ mm); das *Amylphenol* aus *Tertiäramylalkohol* schmilzt bei 93° und siedet bei 127,6° ($b = 11$ mm). Die aus beiden Amylphenolen hergestellten *Amylphenolbenzoyläther* [1]) zeigten den Schmelzp. 60° und den Siedep. 205° ($b = 11$ mm, Badtemperatur 228°) und waren chemisch vollständig identisch. Die krystallographische und optische Identität beider Benzoylderivate wurde auf Veranlassung von C. Hintze durch Hartmann festgestellt. — A. Liebermann's Amylphenol aus Gährungsamylalkohol ist somit mit dem von B. Fischer und B. Grützner [2]) aus Amylenhydrat erhaltenen Amylphenol identisch. *Se.*

C. Hell. Beiträge zur Kenntnifs des Anethols. 1. Mittheilung. C. Hell und G. Gaertner. Ueber die Einwirkung von Brom auf Anethol [3]). — Die Versuche wurden mit der Absicht unternommen, um Aufklärung darüber zu geben, ob Anethol einen Propenyl- oder Allylrest in der Seitenkette enthält. Das Rohmaterial entstammte den Laboratoriumsvorräthen ohne nähere Bezeichnung seiner Abstammung. Mit Bromdämpfen oder durch Zufliefsen von Brom zur ätherischen Anethollösung wurde *Monobromanetholdibromid*, $C_6H_3Br(OCH_3).C_3H_5Br_2$, erhalten, das sehr leicht rein erhalten werden kann und aus Petroläther oder aus alkoholfreiem Aether in derben Nadeln vom Schmelzp. 107 bis 108° krystallisirt. Mit Zinkstaub werden 2 Br abgespalten und das braune harzige Product giebt beim Auskochen mit Alkohol ein weifses Pulver, das wahrscheinlich ein polymerisirtes Bromanethol ist, da ein ganz ähnliches Product von dem gleichen Bromgehalt auch aus polymerisirtem Anethol erhalten werden konnte. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig wurden nach mehrfachem Umkrystallisiren des schmierigen Reactionsproductes aus Petroläther schön glänzende, etwas gelbliche Blättchen erhalten, die bei 98° schmolzen. Aus Alkohol wurde die

[1]) Nach Kreysler (JB. f. 1885, S. 1228 f.) schmilzt das Benzoylderivat des aus Isoamylalkohol hergestellten Amylphenols bei 80,5 bis 81°, eine wohl auf einem Druckfehler beruhende Angabe. — [2]) JB. f. 1893, S. 1193. — [3]) J. pr. Chem. [2] 51, 422—434.

Verbindung in weifsen Nadeln erhalten. Nach der Analyse lag ein gebromtes Keton vor, dem man entweder die Formel $C_6H_3Br.(OCH_3).CO.CHBr.CH_3$ oder $C_6H_3Br.(OCH_3).CHBr.CO.CH_3$, wenn man von der Propenylformel des Anethols ausgeht, oder $C_6H_3Br(O.CH_3).CH_2.CO.CH_2Br$, wenn man die Allylformel zu Grunde legt, ertheilen mufs. Durch Reduction mit Zinkstaub wurde ein bei 99° schmelzender, in Nadeln aus Alkohol krystallisirender Körper erhalten, der entsprechend obiger Entwickelung eine der beiden folgenden Formeln besitzen mufs: $C_6H_3Br.(OCH_3)CH_2.CO.CH_3$ oder $C_6H_3Br.(OCH_3)CO.CH_2.CH_3$. Durch Kochen mit essigsaurem Kali wurde ein theils in Nadeln, theils in Blättchen krystallisirendes Acetat, $C_6H_3.Br.(OCH_3).C_3H_4O_2.(C_2H_3O)$, vom Schmelzp. 82,5 bis 83° erhalten. Die Verseifungsproducte, braunrothe, krystalline Substanzen, wurden nicht weiter untersucht. Mit alkoholischem Ammoniak geht das gebromte Keton in Lösung. Beim Erkalten wurden aufser einer geringen Menge orangegelber Krystalle gelblichweifse Krystalle erhalten. Der orange Körper wird mit Säuren roth und konnte durch seine leichtere Löslichkeit in kaltem Eisessig entfernt werden. Die gelbweifsen Krystalle wurden aus heifsem Eisessig umkrystallisirt. Die schwach gelben Krystalle haben den Schmelzp. 210 bis 211° und erweisen sich als ein Condensationsproduct der Formel

$$C_6H_3Br.OCH_3.CH_2.C\begin{cases}CH_2\\ |\\ N\end{cases}$$

oder eines Polymeren dieser Formel. Sehr bemerkenswerthe Resultate gab die Oxydation des gebromten Ketons mit Kaliumpermanganat. Aus der Oxydationsflüssigkeit schied sich eine Säure aus, die durch Analyse und durch ihren Schmelzp. 214° als Bromanissäure identificirt wurde. Im Filtrat war aufser Essigsäure noch eine Säure vorhanden, die aus Wasser in feinen, weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 78° krystallisirte und ein in Blättchen krystallisirendes Ba-Salz mit 3 Mol. H_2O gab. Die Säure erwies sich als Ketonsäure der Formel $C_6H_3Br.(O.CH_3).CH_2.CO.COOH$. Das Auftreten dieser Säure wird dahin gedeutet, dafs das gebromte Keton die Formel $C_6H_3.Br.(O.CH_3)CH_2.CO.CH_2Br$ besitzt. *Mr.*

C. Hell und O. von Günthert. Beiträge zur Kenntnifs des Anethols. 2. Mittheilung. Ueber die Einwirkung von Brom auf Anethol[1]). — Zu dieser Untersuchung diente Sternanisöl als Aus-

[1]) J. pr. Chem. [2] 52, 193—210.

gangsmaterial, das fast ganz aus krystallisirbarem Anethol besteht. Zur Verwendung kam die bei 226 bis 236° siedende Fraction des Rohanethols. Aus diesem Anethol wurde durch Einwirkung von Brom nach der Vorschrift von Hell und Gärtner[1]) das Monobromanetholdibromid vom Schmelzp. 108° dargestellt. Aus diesem Körper liefs sich durch Einwirkung von siedendem, absoluten Alkohol 1 Mol. HBr abspalten, wobei prismatische Krystalle vom Schmelzp. 62° erhalten wurden. Wasser wirkt unter Bildung einer zähen, braunen Masse ein, wobei wahrscheinlich eine Hydroxylirung stattgefunden hat. Mit Anilin wurde eine nicht krystallisirbare gelbe Substanz vom Schmelzp. 75° erhalten, die der Formel $C_{16}H_{16}OBrN$ entsprach und mit Chromsäure sich schwärzte, während mit Kaliumpermanganat etwas Bromanissäure isolirt werden konnte. Durch Oxydation des Monobromanethols mit Chromsäure wurde es in das gebromte Keton vom Schmelzp. 99° übergeführt und dieses mit Anilin condensirt, wobei aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 119° erhalten wurden, die die Formel $C_{16}H_{16}O_2BrN$ besafsen. Das Anetholdibromid vom Schmelzp. 67°, das schon Ladenburg darstellte, gab mit Alkohol nur harzige Producte. Bei der Oxydation mit Chromsäure entstand schon in der Kälte eine starke Bromentwickelung und beim Eingiefsen der grünen Eisessiglösung in Wasser schlug sich das Rohketon als gelbliche Masse nieder. Da dem verwandelten Dibromid etwas Monobromanetholdibromid anhaftete, so konnte das einfachere Keton von dem höher gebromten dadurch getrennt werden, dafs das höher gebromte Keton in Petroläther schwerer löslich ist. Das Keton, $C_{10}H_{11}BrO_2$, schmilzt bei 65 bis 67° und besitzt einen eigenthümlichen, beifsenden Geruch und verursacht auf der Haut heftiges Brennen. Mit Ammoniak wurde aus dem Keton nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ein gelbes Krystallpulver erhalten, das bei 176° schmilzt und die Formel

$$C_6H_4(OCH_3)\underset{\diagdown \; \diagup\!\!\!\diagup}{CH-C}\!.\,CH_3 \quad \text{oder} \quad C_6H_4.(O.CH_3).\underset{\diagdown\!\!\!\diagdown \; \diagup}{C-CH}\!.\,CH_3$$
$$N \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad N$$

besitzt. Mit Anilin wurden nur unkrystallisirbare Producte erhalten. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat konnte aufser Essigsäure nur Anissäure nachgewiesen werden; es entstand *keine* Ketonsäure. — Monobromanetholdibromid giebt mit Brom im Rohre auf dem Wasserbade ein *Dibromanetholdibromid*, $C_{10}H_{10}Br_4O$, das aus Petroläther in Nadeln vom Schmelzp. 113 bis 114°

[1]) Vgl. das vorangehende Referat.

krystallisirt. Daneben wurden noch viel niedriger schmelzende, warzenförmige Krystalle erhalten, die bei 89° schmelzen. Sie erwiesen sich als ein *isomeres* Dibromanetholdibromid. Bei der Reduction mit Zinkstaub wurde *Dibromanethol* in glänzenden Prismen (aus Petroläther) vom Schmelzp. 76° erhalten, das mit Brom wieder das Dibromanetholdibromid vom Schmelzp. 113° liefert. Eine Polymerisation wie beim Monobromdibromid fand nicht statt. Mit Anilin wurde aus dem Dibromanetholdibromid eine nicht krystallisirbare Masse vom Schmelzp. 82° erhalten, die nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}OBr_2N$ besitzt. Mit Chromsäure wurde aus dem Dibromanetholdibromid ein amorphes Keton, $C_{10}H_9Br_3O_3$, vom Schmelzp. 135° erhalten. Gleichzeitig entstanden zwei Säuren, wahrscheinlich Dibromanissäure und eine bei 85° schmelzende Säure unbekannter Natur. Mit Ammoniak giebt das Keton einen in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper, der erst bei sehr hoher Temperatur sublimirt. Die Zusammensetzung ist:

$$C_6H_2Br_2(OCH_3)CH\!-\!C.CH_3 \text{ oder } C_6H_2Br_2(OCH_3).C\!-\!CH.CH_3.$$
(jeweils mit N-Brücke: CH–N einfach, C=N doppelt)

Mit Anilin wurde aus dem Keton ein braunes Product erhalten, das aus Anilin in bronzenen Blättchen ohne Schmelzpunkt krystallisirt. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure unverändert mit carmoisinrother Farbe und besitzt entweder die Zusammensetzung $C_{28}H_{27}O_2N_3$ oder $C_{50}H_{47}O_4H_5$, d. h. entweder die Formel $(CH_3.O).(C_6H_5NH).C_6H_2.COCH.(NHC_6H_5).CH_3$ oder $C_6H_2(NH.C_6H_5)_2(O.CH_3).CO.CH(CH_3).N(C_6H_5).CH(CH_3).CO.C_6H_2(NHC_6H_5).O.CH_3$. Bei der Oxydation des Ketons mit Permanganat wurde aufser wenig Dibromanissäure eine bei 85° schmelzende Säure neben viel unverändertem Keton erhalten. *Mr.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Amidophenolderivaten durch elektrolytische Reduction. D. R.-P. Nr. 78829 [1]). — Werden aromatische Nitroamine nach dem Verfahren des Patentes Nr. 75260 [2]) der elektrolytischen Reduction unterworfen, so entstehen zunächst Hydroxylaminoderivate, die sich sofort in Amidophenolderivate umlagern. m-Nitroanilin liefert *o-p-Diamidophenol*, m-Nitrodimethylanilin *Dimethyldiamidophenol.* Aus letzterem wurde eine bei 175° schmelzende *Diacetyl-* und eine bei 214° schmelzende *Dibenzoylverbindung* dargestellt. — Nach einem weiteren *Patent*

---

[1]) Patentbl. 16, 97. — [2]) Daselbst 15, 337; JB. f. 1894, S. 1347.

Nr. 81625 [1]) liefern die p-Nitro- und p-Nitrosoalkylaniline bezw. -tolidine bei der elektrolytischen Reduction p-Amidoderivate der alkylirten m-Oxyaniline bezw. deren Homologen. Charakteristisch für die Reductionsproducte ist ihr Verhalten gegen Alkali, besonders Ammoniak. Wenn man z. B. die verdünnte wässerige Lösung des Reductionsproductes von p-Nitrosodimethyl(-äthyl-)-anilin mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so färbt sich dieselbe an der Luft blau und nach kurzer Zeit scheiden sich metallisch glänzende Krystalle des *asymm. Dimethyl(-äthyl-)-diamidochinoxazons* [2]) aus. Wird o-Nitrozimmtsäure der elektrolytischen Reduction unterworfen, so entsteht *Amidooxyzimmtsäure*; m-Nitrozimmtsäure liefert, nach dem Patent Nr. 82445 [3]), zunächst *m-Amido-o-oxyzimmtsäure*, die unter Wasserabspaltung in *Amidocumarin* übergeht. *Smdt.*

G. Plancher. Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Nitrosophenole [4]). — Das Verhalten der Nitrosophenole gegen Phenylhydrazin spricht dafür, dafs die ersteren eine Amidogruppe enthalten. Es entstehen nämlich dabei durchweg *Amidophenole* nach der allgemeinen Gleichung $\overline{R-O-N}OH + 2C_6H_5NH-NH_2 = 2C_6H_6 + 4N + H_2O + R(OH)(NH_2)$. Die Ausbeute war in allen Fällen befriedigend und die erhaltenen Amidophenole waren reiner als bei anderen Darstellungsweisen. Im Widerspruch mit O. Fischer und Wacker [5]), welche bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrosophenol in ätherischer Lösung neben Amidophenol auch *Azoxyphenol* erhalten hatten, konnten intermediäre Producte nicht nachgewiesen werden. Die Versuche wurden durchweg in Benzollösung mit den nach obiger Gleichung berechneten Substanzmengen ausgeführt. Die Reaction mufs zuerst durch Abkühlen gemäfsigt werden, zum Schlufs wird einige Zeit am Rückflufskühler gekocht. Aufser Stickstoff entweichen auch geringe Mengen Ammoniak in Folge Zersetzung des Phenylhydrazins. — Aus *Nitrosophenol* und Phenylhydrazin wurde das schon lange Zeit bekannte *p-Amidophenol* erhalten (Schmelzp. 184°, Schmelzpunkt des Benzoyläthers 227°), aus *Nitrosothymol* das *p-Amidothymol* in prachtvollen, farblosen Tafeln vom Schmelzp. 177,5 bis 179° [6]). An trockener Luft hält es sich lange unverändert, an feuchter oder ammoniak- oder säurehaltiger färbt es

---

[1]) Patentbl. 16, 518. — [2]) Möhlau, JB. f. 1892, S. 1250 ff. — [3]) Patentbl. 16, 633. — [4]) Gazz. chim. ital. 25, II, 379—394. — [5]) JB. f. 1888, S. 1377. — [6]) Liebermann und Jlinski, JB. f. 1885, S. 1668, hatten 176 bis 177° angegeben.

sich bläulich. In Alkohol ist es leicht löslich, weniger in Benzol und Chloroform, noch weniger in Aether und fast gar nicht in Petroläther. Das *Chlorhydrat* ist ein weifser, krystallinischer Körper, der sich bei ungefähr 250° bräunt und bei 255° schmilzt. Es ist schwer löslich in Aether und concentrirter Salzsäure, leichter in Alkohol und Wasser. An der Luft verliert es allmählich Salzsäure und färbt sich bläulich. *p-Acetamidothymol*, $C_{10}H_{12}(OH)(NHCOCH_3)$, bildet weifse Kryställchen vom Schmelzp. 174 bis 175°, schwer löslich in Benzol und Petroläther, löslich in Essigsäure und Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es in schönen Nadeln, welche Neigung haben, sich roth zu färben. Auch in Kalilauge ist es leicht löslich. *p-Diacetamidothymol*, $C_{10}H_{12}=[-OH, -N(COCH_3)_2]$, krystallisirt aus Petroläther in langen, glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmelzp. 88 bis 90°, ist auch in Benzol und Alkohol löslich. *p-Benzamidothymol*, $C_{10}H_{12}(OH)(NHCOC_6H_5)$, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 178 bis 179°. Durch Kalilauge scheint es bei Gegenwart von Thierkohle leicht verseift zu werden, so dafs es sich mit letzterer nicht reinigen läfst. *p-Benzamidothymolbenzoyläther*, $C_{10}H_{12}(OC_6H_5)(NHCOC_6H_5)$, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in schönen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 166 bis 167°. *p-Benzylidenamidothymol*, $C_{10}H_{12}(OH)(N{=}CH{-}C_6H_5)$, dargestellt durch Erhitzen von *p-Amidothymol* mit frisch destillirtem *Benzaldehyd* auf 120 bis 150°, krystallisirt aus Petroläther in feinen, etwas gelblich gefärbten Nadeln, aus Benzol in kleinen, gut entwickelten Prismen und schmilzt bei 148 bis 150°. Mit *m-Nitrobenzaldehyd* giebt das p-Amidothymol ein *Derivat* von gelber Farbe und vom Schmelzp. 161 bis 162°, mit *Cuminaldehyd Cumyliliden-p-amidothymol*, $C_{10}H_{12}(OH)(N{=}CH{-}C_6H_4{-}C_3H_7)$. Letzteres ist in Petroläther und siedendem Benzol weniger löslich als das Benzylidenderivat und schmilzt bei 153 bis 154°. — *Nitrosocarvacrol* giebt mit *Phenylhydrazin p-Amidocarvacrol* vom Schmelzp. 134°. Das *Chlorhydrat* fängt bei 250° an sich zu zersetzen und schmilzt ungenau bei 280°. *p-Acetamidocarvacrol*, $C_{10}H_{12}(OH)(NHCOCH_3)$, wird aus Alkohol in grofsen, farblosen Krystallen erhalten, schmilzt bei 176 bis 177° und ist in Aether leichter löslich als das entsprechende Thymolderivat. — *1-Nitroso-2-naphtol*, vom Schmelzp. 110° [1]), giebt mit Phenylhydrazin das von Stenhouse und Groves [2])

---

[1]) Vgl. Henriques und Jlinski, JB. f. 1885, S. 1279 f. — [2]) JB. f. 1877, S. 579.

beschriebene *Amido-β-naphtol.* Auch das *Benzoylderivat* stimmt in seinen Eigenschaften mit den Angaben von Böttcher[1]) überein. Das *Chlorhydrat* ist wenig löslich und leicht veränderlich. Mit Pikrinsäure giebt es einen charakteristischen, gelben Niederschlag. — *4-Nitroso-1-naphtol (α-Nitroso-α-naphtol)* vom Schmelzp. 190°[2]) liefert mit Phenylhydrazin das von Liebermann und Dittler beschriebene *α-Amido-α-naphtol* als einen an der Luft sehr veränderlichen Körper, der durch Eisenchlorid zu α-Naphtochinon oxydirt wird und dessen *Chlorhydrat* blaue Flocken bildet. — *2-Nitroso-1-naphtol (β-Nitroso-α-naphtol)* vom Schmelzp. 152°, zusammen mit dem α-Nitroso-α-naphtol erhalten, giebt mit Phenylhydrazin *β-Amido-α-naphtol.* Letzteres wurde dadurch identificirt, daſs seine alkalische Lösung beim Schütteln an der Luft ein metallisch glänzendes Häutchen vom *Imidooxynaphtalin* giebt, das sich nach dem Abfiltriren in Alkohol mit tiefblauer Farbe löst. *Fa.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von alkylirten m-Amidophenolen. D. R.-P. Nr. 82765[3]). — Die in den Patenten Nr. 70788 und 74111[4]) erwähnten Amidophenolsulfosäuren III und IV gehen beim Erhitzen mit alkylschwefelsauren Salzen auf 170 bis 200° in alkalischer oder neutraler Lösung unter Abspaltung der Sulfogruppe glatt in monoalkylirte m-Amidophenole über. Monoalkylirte m-Amidophenolsulfosäuren liefern dialkylirte m-Amidophenole. *Smdt.*

A. Thauſs und O. Scherler in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Diäthyl-m-amidophenol und Monocarbonsäuren. D. R.-P. Nr. 79168[5]). — Durch Condensation von 2 Mol. Diäthyl-m-amidophenol mit 1 Mol. solcher Monocarbonsäuren, welche bei Temperaturen von 175 bis 185° und in Gegenwart von Condensationsmitteln entweder für sich oder als Ester beständig sind, erhält man fluorescirende Farbstoffe, welche meist rosa sind. Nitro- oder Oxygruppen in der Säure bewirken eine Vertiefung der Farbe nach Violett bis Blau. Besonders geeignet sind Essigsäure, halogensubstituirte Essigsäure, einfach und mehrfach substituirte Benzoësäuren, namentlich solche, welche negative Nitro- oder Sulfogruppen enthalten und einzelne, von der Essigsäure sich ableitende Säuren, wie Phenylessigsäure, Naphtylglycin, Hippursäure. Wolle und Seide wird aus neutralem oder schwach

---

[1]) JB. f. 1883, S. 905. — [2]) Vgl. Henriques und Jlinski, JB. f. 1885, S. 1279 f. — [3]) Patentbl. 16, 723. — [4]) Daselbst 14, 1023; 15, 338. — [5]) Daselbst 16, 173.

saurem Bade unmittelbar und mit Fluorescenz, Baumwolle nach vorheriger Beizung gefärbt. *Smdt.*

Ernst Täuber in Berlin. Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenol durch Reduction von p-Dioxyazobenzol. D. R.-P. Nr. 82426 [1]). — Statt Nitrophenol zu reduciren oder gewisse unsymmetrische aus Diazoverbindungen und Phenol entstandene Azoverbindungen zu spalten, wird nach dem neuen Verfahren p-Dioxyazobenzol, welches leicht aus der p-Oxyazobenzol-p-sulfosäure durch Kalischmelze erhalten werden kann, entweder in saurer Lösung mit Zinnsalz oder in alkalischer Lösung mit Zinkstaub und Natronlauge behandelt. Das Verfahren ist billiger als die beiden erstgenannten. *Smdt.*

Alfred Wohl in Cölln a. Elbe. Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenolderivaten. D. R.-P. Nr. 83433 [2]). — Hydroxylaminderivate, welche aromatische Reste als Substituenten vom Stickstoff enthalten, werden durch Kochen mit verdünnten Säuren in p-Amidophenolderivate umgewandelt, sofern eine Substitution in p-Stellung zur Hydroxylamingruppe dies nicht unmöglich macht. Aus Phenylhydroxylamin wurde so durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure p-Amidophenol erhalten. *Smdt.*

Ernst Erdmann in Halle a. S. Verfahren zum Färben von Haaren und Federn. D. R.-P. Nr. 80814 [3]). — Mono- und Dimethyl- bezw. -äthylderivate des p-Amidophenols und seiner Homologen, sowie dessen Amidoderivate, besonders das Methyl-p-amidophenolsulfat (Metol) und das Diamidophenolsulfat (Amidol) färben Pelzwerk in der Kälte echt. Schon der Sauerstoff der Luft entwickelt die Farbe. Metol färbt braun, Amidol rothbraun. *Smdt.*

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von Amidophenol- und Amidokresolsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 79120 [4]). — Nach dem Verfahren des Patentes Nr. 74111 [5]) lassen sich durch Erhitzen mit Alkalien auch aus Anilindisulfosäure, ($NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1:3:5$), sowie aus o-Toluidindisulfosäure die entsprechenden Amidophenol- bezw. Amidokresolsulfosäuren gewinnen (Nr. V bezw. IV). Die *Amidophenolsulfosäure V* ist beim Erhitzen mit Salzsäure noch bei 200° beständig; die *Amidokresolsulfosäure IV* hingegen liefert bei 170 bis 180° Amidokresol. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Amidophenolsulfosäuren durch

[1]) Patentbl. **16**, 633. — [2]) Daselbst, S. 758. — [3]) Daselbst, S. 420. — [4]) Daselbst, S. 128. — [5]) Daselbst **15**, 338; JB. f. 1894, S. 1358.

elektrolytische Reduction. D. R.-P. Nr. 81 621 [1]). — Die Sulfosäuren der Nitrokohlenwasserstoffe werden in schwefelsaurer Lösung der elektrolytischen Reduction unterworfen [vergl. Patent Nr. 75 260 [2])]. Die entstehenden Amidophenolsulfosäuren scheiden sich zum Theil direct aus der concentrirten Schwefelsäure krystallinisch ab, häufig können sie durch Zusatz von Eis gefällt werden. Der Reaction wurden unterworfen: m-Nitrobenzolsulfosäure, o-Nitrotoluolsulfosäure, α_1-Nitronaphtalin-α_3-sulfosäure, α_1-Nitronaphtalin-β_3- bezw. -β_4-sulfosäure, α_1-Nitronaphtalin-$\beta_2\beta_3$- und -$\beta_2\beta_4$-disulfosäure. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von m-Amidophenoldisulfosäure aus Resorcindisulfosäure. D. R.-P. Nr. 83 447 [3]). — Resorcindisulfosäure geht beim Erhitzen mit Ammoniak glatt und quantitativ in eine einheitliche Disulfosäure des m-Amidophenols über. Sie läfst sich diazotiren und giebt mit Diazoverbindungen Farbstoffe. Wird nach einem weiteren Patent Nr. 84 143 [4]) die so erhaltene Disulfosäure bezw. ein Salz derselben mit concentrirter Schwefelsäure von 60 bis 66° Bé. auf Wasserbadtemperatur erwärmt, so geht sie in die sogenannte *Amidophenolsulfosäure IV* [vergl. Patent Nr. 70788 [5])] über. *Smdt.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von p-Acetyläthylamidophenyläthylcarbonat. D. R.-P. Nr. 79098 [6]). — Aus p-Amidophenol entsteht durch Alkylirung und darauf folgende Acetylirung das *Acetäthyl-p-amidophenol*, das aus heifsem Wasser in Blättchen vom Schmelzp. 184° krystallisirt. Wird dieses in der berechneten Menge Natronlauge gelöst, mit Chlorkohlensäureäther in geringem Ueberschufs geschüttelt, so scheidet sich das *Acetäthyl-p-amidophenyläthylcarbonat* ab, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmelzp. 95 bis 96° bildet; es soll als Medicament Verwendung finden. *Smdt.*

L. Wenghöffer. Ueber einige neue Phenetidinderivate [7]). — 1. *Benzyl-p-phenetidin*,

$$C_6H_4<^{NH.CH_2.C_6H_5}_{OC_2H_5}.$$

1 Mol. Benzylchlorid und 2 Mol. frisch destillirtes p-Phenetidin werden auf dem Wasserbad erwärmt, die bald erstarrende Reactionsmasse wird ausgeäthert und das in Lösung gehende

[1]) Patentbl. 16, 518. — [2]) Daselbst 15, 537; JB. f. 1894, S. 1347. — [3]) Patentbl. 16, 808. — [4]) Daselbst, S. 885. — [5]) Daselbst 14, 1023. — [6]) Daselbst 16, 112. — [7]) Chemikerzeit. 19, 1753—1754.

Benzylphenetidin, nach Abwaschen mit stark gekühltem Alkohol, schliefslich aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Blättchen, in Wasser fast unlöslich, löslich in Chloroform. Schmelzp. 45 bis 46° C. Präparat wirkt stark temperaturherabsetzend, beeinflufst auch Kopfschmerz sehr günstig; klinische Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen. — 2. Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol. wasserfreier Oxalsäure mit 2 Mol. p-Phenetidin auf 140 bis 145° entsteht durch Condensation *Aethoxyphenyloxamid*,

$$\begin{array}{l} CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5 \\ | \\ CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5. \end{array}$$

Das Reactionsproduct (feste Masse) wird mit Aether und heifsem Wasser ausgezogen und aus Eisessig umkrystallisirt. Feine Nädelchen, die sich in Wasser gar nicht, in absolutem Alkohol, Chloroform, Benzol schwer lösen. Schmelzp. 263° C. Bei mehrwöchentlichen Versuchen wurden von einer Katze 2 g täglich ohne schädliche Folgen vertragen. — Einwirkung *gleicher* Molekularmengen von Oxalsäure und p-Phenetidin auf einander bei 140 bis 150° C. führte *nicht* zu der erwarteten Aethoxyphenyloxaminsäure, $COOH.CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5$. 3. *Amygdalyl-p-Phenetidin*,

$$C_6H_4{<}^{NH.CO.CH(OH).C_6H_5}_{OC_2H_5}.$$

Erhitzt man gleiche Moleküle Mandelsäure und p-Phenetidin über 130° C., so tritt Wasserabspaltung ein, die bei 170° am intensivsten ist. Aus der erkalteten Masse wird übrig gebliebenes mandelsaures Phenetidin durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und Aether entfernt und das Condensationsproduct aus 60 proc. Alkohol krystallisirt. Weifse, glänzende Blättchen, schwer löslich in heifsem Wasser und Aether. Schmelzp. 140,5° C. Einwirkung von Acetylchlorid oder Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat führten zum *Acetamygdalyl-p-phenetidin*,

$$C_6H_4{<}^{NH.CO.CH(OC_2H_3O)C_6H_5}_{OC_2H_5},$$

vom Schmelzp. 154° C. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Muttersubstanz. — Beide Körper haben antiseptische und antipyretische Eigenschaften, stehen in letzteren aber dem Phenacetin und Lactophenin nach. — 4. *β-Phenetidylcrotonsäureester*,

$$C_6H_4{<}^{NH.C(CH_3) = CH.COOC_2H_5}_{OC_2H_5},$$

wurde erhalten durch Mischen molekularer Gewichtsmengen. Acetessigester und p-Phenetidin. Die Mischung trübt sich bald

durch abgespaltenes Wasser, das sich zu Tropfen verdichtet, wobei die Reactionswärme bis auf etwa 59° C. steigt. Wegen des augenfälligen, schnellen Umsetzungsverlaufes hält der Verfasser den Versuch für Vorlesungszwecke als geeignet. — Die erkaltete Flüssigkeit erstarrt krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gewinnt man das Product als weifse, glänzende Blättchen, die bei 52,5 bis 53° C. schmelzen, in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich sind. — Erhitzt man den Ester für sich auf 225 bis 240° C., so entsteht unter Alkoholabspaltung *p-Aethoxy-γ-oxychinaldin*,

$$\begin{array}{ccc} CH_3.C & & N \\ & \boxed{} \rangle & C_6H_3.OC_2H_5, \\ HC & & C.OH \end{array}$$

Im Interesse guter Ausbeute mufs das Erhitzen schnell geschehen. Das Reactionsproduct wird mit Aether behandelt und aus absolutem Alkohol krystallisirt. Weifse, seideglänzende Blättchen, die sich in kaltem Wasser und Aether schwer, leichter in heifsem Wasser und leicht in Alkohol lösen und mit Säuren Salze bilden. Das aus Alkohol krystallisirte salzsaure Salz bildet feine, verfilzte Nädelchen, sein Platindoppelsalz: $(C_{12}H_{13}NO_2.HCl)_2PtCl_4$, gelbe, spiefsige Krystalle. Die Base schmeckt nicht unangenehm bitter und hat stark antipyretische Wirkung. *Wa.*

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Di-p-phenetidyloxamid. D. R.-P. Nr. 79099 [1]). — Wird 1 Mol. Oxalsäure mit 2 Mol. p-Phenetidin auf 140 bis 145° erhitzt, so bildet sich unter Festwerden der Masse *Di-p-phenetidyloxamid.* Nach dem Waschen mit Aether und darauf mit heifsem Wasser krystallisirt man aus Eisessig um und erhält Nädelchen vom Schmelzp. 263°. Die Verbindung soll zur Darstellung von Körpern für den therapeutischen Gebrauch Verwendung finden. *Smdt.*

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Benzylphenetidin. D. R.-P. Nr. 81743 [2]). — Durch Erwärmen von 1 Mol. Benzylchlorid mit 2 Mol. p-Phenetidin auf dem Wasserbade wird *Benzyl-p-phenetidin* erhalten. Es schmilzt bei 45 bis 46°, ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und zerfliefst mit Aether. Zur arzneilichen Verwendung bestimmt. *Smdt.*

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Paraphenetolcarbamid bezw. Paraanisolcarbamid. D. R.-P. Nr. 79718 [3]). — p-Phenetidin bezw. p-Anisidin wird statt mit

[1]) Patentbl. 16, 113. — [2]) Daselbst, S. 518. — [3]) Daselbst, S. 191.

einem Harnstoffsalz [s. Zusatzpatent Nr. 76596[1])] mit einem acidylirten Harnstoff, z. B. Acetylharnstoff, am besten unter Zusatz eines Verdünnungsmittels, wie Alkohol oder Wasser, am Rückflufskühler erhitzt. *Smdt.*

Leonhard Lederer in München. Verfahren zur Darstellung von Phenoxacet-p-amidophenolderivaten. D. R.-P. Nr. 82105[2]). — Phenoxacetsäure bezw. deren Derivate werden mit p-Amidophenol oder dessen Aethern in molekularen Mengen erhitzt. Es wurden dargestellt:

	Schmelzpunkt
Phenoxacet-p-amidophenol	158 bis 159°
Phenoxacet-p-anisidid	135 „ 136°
Phenoxacet-p-phenetidid	130 „ 131°
o-Kresoxacet-p-phenetidid	112 „ 113°
m-Kresoxacet-p-phenetidid	124 „ 125°
p-Kresoxacet-p-phenetidid	133 „ 134°
Guajacoxacet-p-phenetidid	103 „ 104°.

Die gut krystallisirenden Substanzen werden durch Säuren und Alkalien in ihre Componenten zerlegt; sie besitzen eine therapeutische Wirkung. D. R.-P. Nr. 83538[3]). Es wurden nach vorstehendem Verfahren weiter dargestellt:

	Schmelzpunkt
Thymoxacet-p-phenetidid	129 bis 130°
Carvacroxacet-p-phenetidid	105 „ 106°
Kreosoxacet-p-phenetidid	80 „ 82°
Eugenoxacet-p-phenetidid	93 „ 94°
α- und β-Naphtoxacet-p-phenetidid	145 „ 146° bezw. 164 bis 165°
p-Nitrophenoxacet-p-phenetidid	156 „ 157°.

Smdt.

G. Vignolo. Ueber das Hypnoacetin[4]). — Der *Acetophenon-p-acetamidophenyläther*, $C_6H_5-CO-CH_2-O-C_6H_4-NHCOCH_3$, läfst sich durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung nicht darstellen. Es wurde daher, aber ebenfalls ohne Erfolg, versucht, ihn durch Einwirkung von *p-Amidophenol* in alkalischer Lösung auf *Monobromacetophenon* (und nachheriges Acetyliren) zu gewinnen. Dagegen gelang die Darstellung auf einem anderen Wege, der später beschrieben werden soll. Der neue Körper, welcher *Hypnoacetin* genannt wurde, krystallisirt in durchscheinenden, perlmutterglänzenden, sich etwas fettig anfühlenden Plättchen, welche unter dem Mikroskop unregelmäfsige Sechsecke zeigen. Sie enthalten kein Krystallwasser und schmelzen unter

[1]) Patentbl. 15, 785; JB. f. 1894, S. 1354 f. — [2]) Patentbl. 16, 588. — [3]) Daselbst, S. 778. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 358—361.

Zersetzung bei 160° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Sie sind nahezu unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, ziemlich löslich in Essigäther und Alkohol. Der neue Körper soll als *Hypnoticum* und *Antithermicum* Verwendung finden, indem er die Wirkung des Acetophenons (Hypnons) mit derjenigen des Amidophenols vereinigt. *Fa.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von m-Oxydiphenylaminderivaten aus Dehydrothiotoluidin bezw. Primulin und Resorcin. D. R.-P. Nr. 79093 [1]). — Werden die eine freie Amidogruppe enthaltenden, geschwefelten Condensationsproducte des p-Toluidins und seiner Homologen mit Resorcin erhitzt, so entstehen Diphenylaminderivate. Bei der Herstellung wird zweckmäſsig ein Condensationsmittel (concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w.) zugesetzt. Das *Oxyphenyldehydrothiotoluidin* schmilzt bei etwa 200°. Die aus *Dehydrothioxylidin* und *Dehydrothio-ψ-cumidin* entstehenden Körper sind dem ersteren ähnlich; sie lösen sich in Aetzalkalien und aus diesen Lösungen werden schon durch Kohlensäure die freien Oxysäuren wieder abgeschieden. Die Körper sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden. *Smdt.*

Ernst Täuber in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Aethenyl-p-diäthoxydiphenylamidin. D. R.-P. Nr. 79868 [2]). — Bei der Einwirkung der Phosphorchloride auf ein Gemenge von p-Phenetidin und Eisessig oder von Phenacetin und p-Phenetidin oder auch auf Phenacetin allein, entsteht intermediär ein Chlorid, welches mit 1 Mol. Phenetidin das *Aethenyl-p-diäthoxydiphenylamidin* liefert. Man erhält es ferner beim Erhitzen von salzsaurem p-Phenetidin mit Acetonitril auf hohe Temperaturen, beim Ueberleiten von Salzsäuregas über erhitztes Phenacetin, bei längerem Erhitzen eines Gemenges von Phenacetin und salzsaurem p-Phenetidin, aus Phenacetin und Phosphorpentasulfid, beim Erhitzen von Thiophenacetin und bei der Einwirkung von Phosgen in der Wärme auf p-Phenetolglycin-p-phenetidid (gewonnen aus p-Phenetidin und Chloracetylchlorid). Das Amidin ist krystallinisch und schmilzt bei 121°; es bildet Salze. Das Präparat soll für medicinische Zwecke Verwendung finden. Die in dem Hauptpatent beschriebenen Verfahren lassen sich nach einem weiteren Patent Nr. 80568 anwenden, um zu anderen noch unbekannten Amidinen zu gelangen, indem man an Stelle von p-Phenetidin hier p-Amidophenol bezw.

[1]) Patentbl. 16, 128. — [2]) Daselbst, S. 257, 318.

o-Anisidin oder p-Anisidin oder p-Phenetidin oder ein Gemenge je zweier dieser Amine oder ein Gemenge von p-Anisidin und Anilin oder p-Phenetidin und Anilin anwendet; oder indem man an Stelle von Phenacetin, Thiophenacetin und p-Phenetolglycin-p-phenetidid die entsprechenden Derivate der genannten Basen bezw. Basengemenge anwendet. *Smdt.*

Karl Oettinger. Ueber die Umwandlung des Triamidophenols in 1, 2, 3, 5-Phentetrol[1]). — Als Ausgangsproduct für diese Ueberführung benutzte der Verfasser salzsaures Triamidophenol, welches aus Pikrinsäure hergestellt war. Die Umwandlung vollzieht sich durch Hydrolyse unter Abspaltung von Ammoniak in zwei Phasen gemäfs folgender Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Triamidophenol}}{C_6H_2(OH)(NH_2)_3}\ \text{(Ring: OH; } NH_2, NH_2; NH_2\text{)} + 2H_2O = 2NH_3 + \underset{\text{Trioxyamidobenzol}}{C_6H_2(OH)_3NH_2}.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_2(OH)_3NH_2 + H_2O = \underset{\text{1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzol.}}{\text{(Ring: OH; OH, OH; OH)}} + NH_3.$$

Die Ammoniakabspaltung im Sinne von Gleichung I geht schon beim Kochen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Triamidophenol vor sich. Der Verfasser läfst zu dem Zweck eine Lösung von 50 g des Salzes in 1 bis $1^1/_2$ Litern luftfreiem Wasser unter Durchleiten von Wasserstoff am Rückflufskühler sieden. Dauer der Operation ist vier bis fünf Stunden: Die Lösung giebt jetzt mit Eisenchlorid statt der ursprünglich blauen Färbung eine dunkelkirschrothe. Man läfst im Wasserstoffstrom erkalten und destillirt im Vacuum ab bei möglichst niederer Temperatur. Hierbei erfolgt Abscheidung eines Gemenges von Salmiak und salzsaurem Trioxyamidobenzol. Die Abtrennung des letzteren mittelst der gewöhnlichen Hülfsmittel stöfst, schon wegen seiner grofsen Luftempfindlichkeit, auf Schwierigkeiten. Der Verfasser acetylirt deshalb zunächst in folgender Weise. Je 50 g des im Vacuum getrockneten Gemisches von Chlorammonium und salzsaurem Trioxyamidobenzol werden in 500 g Essigsäureanhydrid vertheilt und auf

---

[1]) Monatsh. Chem. 16, 248—259; Wien. Akad. Ber. 104, 272—283.

dem Wasserbade schwach erwärmt, wobei sich Acetylchlorid verflüchtigt. Da die sich bildenden Acetylproducte in Lösung gehen, nimmt der Bodensatz, welcher ursprünglich dunkel gefärbt war, schliefslich weifse Färbung an. Jetzt wird nach dem Erkalten vom Salmiak abgesaugt und das Filtrat noch vier bis sechs Stunden weiter erhitzt, bis kein Acetylchlorid mehr entweicht. Beim nachfolgenden Abdestilliren im Vacuum verbleibt alsdann eine dicke, dunkelbraune Masse, welche bei wiederholtem Auskochen mit Wasser fast gänzlich in letzteres übergeht. Durch allmähliches Eindampfen dieser Lösungen gewinnt man einerseits eine krystallinische Ausscheidung *(A)*, während andererseits als Rückstand aus den Mutterlaugen eine zähe, nach Essigsäure riechende Masse *(B)* hinterbleibt. *A* ist ein Gemenge vom Tetraacetyl- und Triacetylproduct des Trioxyamidobenzols, in welchem das erste bei weitem vorherrscht. Da es auch leichter löslich ist in Benzol, so ist hiermit ein Trennungsmittel für die beiden Körper gegeben. — Das *Tetraacetylproduct des Trioxyamidobenzols* stellt ein krystallinisches Pulver dar, schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Schmelzp. 182° C. (nicht corr.). — Das *Triacetylproduct des Trioxyamidobenzols* läfst sich aus warmem Wasser und Alkohol umkrystallisiren. Krystalle aus Alkohol bilden Nadeln. Schmelzp. 182 bis 184° C. (uncorr.). Zur Ueberführung dieser Verbindungen in das *salzsaure Trioxyamidobenzol* erhitzt man je 5 g mit 6 ccm verdünnter Salzsäure (1:1) im Einschmelzrohr bei 100 bis 110° C. während ein bis zwei Stunden. Wegen der grofsen Luftempfindlichkeit des gelösten salzsauren Trioxyamidobenzols, die seine Reindarstellung durch Umkrystallisiren ebenfalls verhindert, wird das Rohr vor dem Zuschmelzen mit Kohlensäuregas gefüllt. Nach beendeter Reaction (sie verläuft quantitativ) wird filtrirt und unter Eiskühlung Salzsäuregas eingeleitet. Der sich abscheidende Krystallbrei wird abgesaugt, mit concentrirter Salzsäure gewaschen und über Kalk im Vacuum getrocknet. Das so gewonnene Salz besitzt noch schwach gelbliche Farbe. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Mit Eisenchlorid entsteht intensiv rothe Farbenreaction; Platin- und Goldchloridlösungen werden reducirt. — Die oben mit *B* bezeichneten Rückstände enthalten auch noch namhafte Mengen der Acetylverbindungen. Da die Isolirung der letzteren Schwierigkeit macht, so verwerthet man sie am besten, indem man sie ohne Weiteres, wie eben beschrieben, im Druckrohr spaltet; das resultirende Hydrochlorat ist zwar dunkler gefärbt, läfst sich aber durch abermalige Acetylirung und Wiederabspaltung der Acetylgruppen reinigen. — Wir kommen jetzt zur

Umwandlung des Trioxyamidobenzols in *1,2,3,5-Tetraoxybenzol* gemäfs der oben stehenden Gleichung II. Der Umtausch der dritten Amidogruppe gegen Hydroxyl geschieht ebenfalls leicht. Der Verfasser erhitzt zu dem Zweck 10 g des salzsauren Trioxyamidobenzols, gelöst in 150 ccm luftfreiem Wasser, während acht Stunden auf 150 bis 160° C. Als Gefäfs diente ihm ein silberner Autoclav, aus dem die Luft durch Wasserstoff verdrängt war. Das durch Filtriren geklärte Reactionsgemisch wird wiederholt ausgeäthert, der nach Abtreiben des Aethers hinterbleibende Syrup wieder in kaltem Wasser gelöst und nun dieser Lösung so viel Bleizucker zugefügt, dafs auf weiteren Zusatz des Reagens nur mehr hellgelbe Ausscheidung erfolgt. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff entbleit und nach Abtrennung des Schwefelbleis im Vacuum eingeengt. Bei genügender Concentration tritt bald reichliche Abscheidung einer krystallinischen Substanz ein. Der Verfasser reinigt dieses Rohproduct durch Umkrystallisiren aus Wasser, dem etwas Schwefligsäure zugesetzt ist. Die so erhaltene Substanz ist fast farblos, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigäther, unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform. Bringt man eine Spur derselben in mäfsig concentrirte Kalilauge, so färbt sich dieselbe schmutziggrün; beim Verdünnen mit Wasser geht diese Farbe in Blauviolett über. In feuchtem Zustande oxydirt sich das Phenol aufserordentlich leicht; auf Eisenchlorid wirkt es reducirend ein. Schmelzp. 165° C. (uncorr.). — Verfasser stellte auch ein *Acetylproduct des Tetraoxybenzols* her vom Schmelzp. 238° C. Nähere Angaben über Constitution dieser Verbindung fehlen. *Wa.*

Karl Oettinger. Zur Kenntnifs der Acetylproducte des Triamidophenols [1]). — Der Verfasser hat im Zusammenhang mit der vorigen Arbeit die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salzsaures Triamidophenol studirt. Er erhitzte je 50 g des im Vacuum getrockneten Salzes mit 500 g Anhydrid im Oelbade auf 140 bis 150° C., bis nach ca. acht Stunden die Entwickelung von Chloracetyl aufhörte. Nach Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids im Vacuum hinterblieb eine asphaltartige Masse, die zerrieben und mit Wasser angerührt wurde. Allmählich ging ein Theil in Lösung, während die Hauptmenge als gelblichweifses Pulver *(a)* zurückblieb. Die im Vacuum concentrirte Lösung gab krystallinische Abscheidung *(b)*. — *a* wurde durch mehrfaches Krystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Analyse der hierbei er-

[1]) Monatsh. Chem. 16, 260—265; Wien. Akad. Ber. 104, 284—289.

haltenen kleinen, glänzenden, prismatischen Krystalle charakterisirte den Körper als ein *Hexaacetyltriamidophenol*, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel $C_6H_2(OC_2H_3O)(NHC_2H_3O)$ $[N(C_2H_3O)_2]_2$ entspricht. Die Verbindung ist auch in heifsem Wasser und Eisessig leicht löslich. Schmelzp. = 184° C. (uncorr.). In verdünnter Kalilauge löst sie sich nur allmählich auf. Der Verfasser folgert hieraus, dafs auch die Hydroxylgruppe, gemäfs obiger Formel, einen Säurerest enthält. Aus dieser Lösung fällt Essigsäure jetzt Triacetyltriamidophenol. — Letztere Verbindung bildet neben Tetraacetyltriamidophenol auch den Hauptbestandtheil der Abscheidung *b*. Die Isolirung dieser beiden Körper gelingt durch fractionirte Krystallisation aus Wasser. — *Triacetyltriamidophenol*, $C_6H_2OH(NHC_2H_3O)_3$, ist früher schon von Bamberger[1]) beschrieben, der den Schmelzpunkt zu 263° angab. Der Verfasser fand aber, dafs die vollkommen reinen, trockenen Krystalle bei 279° C. (uncorr.) schmelzen. — *Tetraacetyltriamidophenol*, $C_6H_2(OC_2H_3O)(NHC_2H_3O)_3$, wurde aus Wasser als weifses, sandiges Krystallpulver erhalten. Schmelzp. 255° C. (uncorr.). Es ist in Wasser und Alkohol viel leichter löslich als das Triacetylproduct. Sein Verhalten zu verdünnter Kalilauge entspricht dem des Hexaacetyltriamidophenols: es wird Essigsäure abgespalten, so dafs beim Uebersättigen der Lauge wiederum die Triacetylverbindung ausfällt. — Hexaacetyltriamidophenol schmilzt ohne Zersetzung; bei den zwei anderen Körpern tritt vor dem Schmelzen Braunfärbung ein. — Im Gegensatz zu Bamberger, welcher allerdings dem Essigsäureanhydrid noch Natriumacetat zusetzte, erhielt der Verfasser also aufser dem Triacetylproduct noch zwei Acetylderivate. Er ist der Ansicht, dafs bei seiner Darstellungsmethode sogar ausschliefslich die Hexaacetylverbindung entstanden war, welche durch die Wasserbehandlung dann theilweise wieder zu den niedrigeren Stufen abgebaut wurde. *Wa.*

A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. M., Hessen. Verfahren zur Darstellung von Mononitrosodimethylamidokresol. D. R.-P. Nr. 78924[2]). — Man läfst die salpetrige Säure in gebundener Form (Aethyl-, Amylnitrit) auf Dimethyl-m-amido-p-kresol oder dessen Salze einwirken oder bringt sie in Form von Metallnitriten mit den neutralen Säuresalzen des Amidokresols in Reaction. Die Nitrosoverbindung scheidet sich als Natriumsalz in glänzenden, schwarzbraunen Blättern ab. Aus Toluol krystallisirt das Nitrosoderivat in Nadeln vom Schmelzp. 105°. Es gelingt

[1]) Ber. 16, 2400; JB. f. 1883, S. 912 f. — [2]) Patentbl. 16, 111.

nicht, den Körper durch Nitrosiren des Dimethylamidokresols in saurer Lösung nach der gewöhnlichen Weise zu erhalten, da stets Dinitrokresorcin entsteht. Das *Nitrosomethyl-* bezw. *-äthyl-m-amidokresol* wird nach einem weiteren Patent Nr. 82627[1]) aus Monoalkylamidokresol und Nitrit in wässeriger Lösung nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhalten. *Nitrosomonomethyl-m-amidokresol* schmilzt bei 190°; *Nitrosomonoäthyl-m-amidokresol* schmilzt bei 150°. Patent Nr. 82635[2]) betrifft die Herstellung von *Nitrosoamidokresol* bezw. *Nitrosoamidophenol.* Zu diesem Zweck wirkt Alkylnitrit in alkalischer Lösung auf m-Amidokresol bezw. m-Amidophenol ein. Im Patent Nr. 83432[3]) wird das Verfahren zur Darstellung des *Mononitrosodiäthylamidokresols* beschrieben, das dem des Hauptpatentes analog ist. Der Nitrosokörper scheidet sich zum Theil nach mehrtägigem Stehen als rother, krystallinischer Niederschlag ab, zum anderen Theil wird er ausgesalzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 77°. *Smdt.*

Eug. Lellmann und Ludw. Ebel. Zur Kenntnifs amidirter Benzenylamidophenole[4]). — Durch Reduction des *p-Nitrobenzoësäure-m-nitro-p-kresylesters* bezw. des *m-Nitrobenzoësäure-m-nitro-p-kresylesters*, $NO_2.C_6H_4.COO.C_6H_3.NO_2.CH_3$, wurden die Basen *p-Amidobenzenyl-o-amido-p-kresol* und *m-Amidobenzenyl-o-amido-p-kresol*,

$$NH_2.C_6H_4.C\begin{matrix}\lessgtr N \\ \lessgtr O\end{matrix}C_6H_3.CH_3,$$

gewonnen. I. Der durch Erhitzen von p-Nitrobenzoylchlorid mit m-Nitro-p-kresol auf 100 bis 160° hergestellte *p-Nitrobenzoësäure-m-nitro-p-kresylester* (Schmelzp. 132 bis 133°) wird, fein zerrieben, in eine heifse, concentrirte, salzsaure Zinnchlorürlösung eingetragen, wobei sich das Zinndoppelsalz der Base ausscheidet. Diese wird dann mit Alkohol befeuchtet, mit Aether übergossen und unter Erwärmen am Rückflufskühler durch gasförmiges Ammoniak zersetzt. Das *p-Amidobenzenyl-o-amido-p-kresol* krystallisirt aus ätherischer Lösung in zwei verschiedenen Krystallformen, welche bei 187 bezw. 188°, nach dem Sublimiren aber beide bei 188° schmelzen. Die Base löst sich in Alkohol und Aether schwer mit blauer Fluorescenz, ziemlich leicht in heifsem Chloroform, Benzol und Toluol, schwer in den letzten drei kalten Flüssigkeiten. Diazotirt und mit β-Naphtol und R-Salz combinirt, giebt sie säurebeständige, substantive Baumwollfarbstoffe. — II. Der aus m-Nitro-

[1]) Patentbl. 16, 676. — [2]) Daselbst, S. 676. — [3]) Daselbst, S. 808. — [4]) Ber. 28, 1127—1129.

p-kresol in wässeriger alkalischer Lösung und überschüssigem, flüssigem m-Nitrobenzoylchlorid durch Schütteln in der Kälte dargestellte *m-Nitrobenzoësäure-m-nitro-p-kresylester* krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 143 bis 144°. Mit siedendem Zinnchlorür reducirt, liefert er das Zinnchloriddoppelsalz des m-Amidobenzenyl-o-amido-p-kresols, das zur Abscheidung der Base selbst mit Aether übergossen und unter Erwärmen mit gasförmigem Ammoniak behandelt wird. Das *m-Amidobenzenyl-o-amido-p-kresol* ist in Alkohol und Aether schwer unter Fluorescenzerscheinungen löslich. Aus Aether krystallisirt es in weifsen, sublimirbaren Nädelchen vom Schmelzp. 160,5 bis 161,5°. Auch diese Base liefert diazotirt und mit β-Naphtol und R-Salz combinirt rothe, substantive, säurebeständige Baumwollfarbstoffe. *Se.*

Paul Cohn. Zur Kenntnifs des o-Kresolphenylamins[1]. — Wirken verdünnte Säuren auf *o-Kresolphenylamin* bei 140 bis 150° unter Druck ein, so scheidet sich ein in Säuren unlöslicher Körper ab. Da in dem Reactionsgemisch Ammoniak nachzuweisen ist, findet sehr wahrscheinlich die Bildung eines neuen viergliedrigen Ringes statt, indem aus

```
    CH    C6H5                        CH    C6H5
CH /  \ C—C—H                    CH /  \ C—C—H
  |    |   |                       |    |  |
  |    |   NH2       entsteht      |    |  |         + NH3.
CH \  / C—OH                     CH \  / C—O
    CH                                CH
```

Die Verbindung zeichnet sich durch grofse Beständigkeit gegen Reagentien aus. *Smdt.*

Naphtol.

Otto Wolff. Ueber Naphtolreactionen[2]. — Läfst man Gemische oder Lösungen von Chloroform mit wässeriger Kali- oder Natronlauge bezw. alkoholischem Kali, denen α- oder β-Naphtol zugesetzt wurde, auf einander einwirken, indem man auf ca. 50° C. erwärmt oder in der Kälte häufig schüttelt, so erhält man Farbreactionen, welche für beide Naphtole gleichlautend sind. Bei Anwendung von alkoholischem Kali entsteht eine dunkelblaue Lösung, die mit Alkohol und Aether alle Mischungsverhältnisse eingeht, bei Zusatz von mehr Wasser, als dem gleichen Theil

[1]) Chemikerzeit. 19, 77. — [2]) Pharm. Zeitg. 40, 44—45.

entspricht, sich aber trübt. Erhitzt man andererseits die wässerigen Laugen (mit etwa 15 Proc. Alkaligehalt) nach Hinzufügen von etwas Naphtol und Chloroform, so scheidet sich nach dem Erkalten das letztere wieder ab, während die überstehende, mit Wasser beliebig mischbare Schicht grünblaue Färbung annimmt, die bei erneutem Anwärmen intensiv blau wird. — Uebersättigt man die Laugen schwach mit Salzsäure oder Essigsäure, so tritt das eine Mal (alkoholisches Kali) ein Farbenumschlag ein in Roth, das andere Mal Ausscheidung von Naphtol, welches seinerseits beim Erwärmen mit rother Färbung in Chloroform übergeht, also wohl den in Frage stehenden Farbstoff beigemengt enthält. Für das Zustandekommen der geschilderten Reactionen ist aufser dem Chloroform noch die Anwesenheit von Alkohol erforderlich. Bei dem Versuch mit wässerigen Laugen genügen die kleinen im Chloroform des D. A. B. enthaltenen Alkoholmengen, doch sind, diesen Spuren entsprechend, die Farbenerscheinungen viel weniger intensiv als bei der Reaction mit alkoholischer Kalilauge. *Wa.*

A. Friedländer. Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate[1]). — Das nach O. N. Witt[2]) durch kurzes Erwärmen von α-Naphtol mit je $1^1/_2$ Thln. Chlorzink und Eisessig auf 145 bis 150° gewonnene Acetonaphtol ist als *2-Aceto-1-naphtol*, $C_{10}H_6(OH)(COCH_3)$, aufzufassen, da es mit Diazoverbindungen Farbstoffe von der Säureempfindlichkeit der 1,4-Naphtolazofarbstoffe liefert und sich mit Dichlorchinondiimid leicht zu Farbstoffen vereinigt. Auch ist die Verbindung von dem 1,3-Acetonaphtol[3]), ebenso ihr Methyläther von dem 1,4-Methoxyacetonaphton verschieden. Das 2-Aceto-1-naphtol schmilzt bei 103° und siedet unter geringer Zersetzung bei 325°, es löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, nicht in Natriumbisulfit. Durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Bromäthyl und Natronlauge in alkoholischer Lösung unter Druck auf 110° läfst es sich nur theilweise in seinen *Aethyläther*, $C_{10}H_6(OC_2H_5)(COCH_3)$, überführen, ein bei niederer Temperatur dickflüssiges Oel, das bei etwa 320° unter geringer Zersetzung siedet. Die *Hydrazinverbindung* des Acetonaphtols bildet leicht zersetzliche, beim Aufbewahren schnell braun werdende Blättchen, welche gegen 165° schmelzen, das *Oxim*, $C_{10}H_6(OH)C(NOH)CH_3$, schmilzt bei 168 bis 169°. — Zur Herstellung der *2-Aceto-1-naphtol-4-sulfosäure*, $C_{10}H_5(OH)_{[1]}(COCH_3)_{[2]}(SO_3H)_{[4]}$,

---

[1]) Ber. 28, 1946—1953. — [2]) JB. f. 1888, S. 1482 f. — [3]) Erdmann, JB. f. 1889, S. 1803 f.

wird Acetonaphtol (1 Thl.) mit concentrirter Schwefelsäure (3 Thln.) auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Wasserlöslichkeit erwärmt. Die Sulfosäure kann aus ihrer wässerigen Lösung durch concentrirte Schwefelsäure in feinen, weifsen, nicht zerfliefslichen, in Alkohol und Aether löslichen Nadeln gefällt werden. Das *Baryumsalz* der Sulfosäure, $[C_{10}H_5(OH)(COCH_3)SO_3]_2Ba + 5H_2O$, ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt in feinen weifsen Nadeln. Mit Diazoverbindungen combinirt sich die Sulfosäure nicht, beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure geht sie leicht in *2-Aceto-4-nitronaphtol*, $C_{10}H_5(OH)_{[1]}(COCH_3)_{[2]}(NO_2)_{[4]}$, über. Letztere Verbindung entsteht auch, wenn Acetonaphtol in Eisessig gelöst und die Lösung allmählich bei 30 bis 40° mit der berechneten Menge rauchender Salpetersäure in Eisessig versetzt wird. Sie krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzp. 157°, welche sich schwer in Alkohol, leicht in Benzol und heifsem Eisessig lösen. Das *Natriumsalz* dieses Acetonitronaphtols, gelbe, gekrümmte Nadeln, ist leicht löslich, das *Kaliumsalz*, sternförmig gruppirte Nadeln, etwas schwerer löslich, das schön roth gefärbte *Hydrazon* schmilzt bei 221°. — Bei der Reduction von Acetonitronaphtol oder leichter von Benzolsulfosäure-azo-acetonaphtol mit Zinnchlorür entsteht *2-Aceto-4-amidonaphtol*, $C_{10}H_5(OH)(COCH_3)NH_2$, welches aus salzsaurer Lösung durch Natriumcarbonat als rothbrauner, in Wasser schwer löslicher Niederschlag gefällt wird und aus Benzol in glänzenden Blättchen krystallisirt. Das *Chlorid* der Amidoverbindung bildet weifse Nadeln, das *Sulfat* feine, schwer lösliche, gelbliche Nädelchen. Die *Acetylverbindung* des Acetoamidonaphtols krystallisirt in farblosen, in Essigsäure ziemlich schwer löslichen Nadeln vom Schmelzp. 107°. Wird die verdünnte, salzsaure Lösung des Acetoamidonaphtols mit Chlorkalklösung versetzt, so fällt *Acetonaphtochinonchlorimid*, $C_{10}H_5O.NCl.COCH_3$, als gelber Niederschlag aus. Nach dem Trocknen krystallisirt die Verbindung aus wenig Benzol-Petroleumäther in leicht zersetzlichen, gelbbraunen Nadeln vom Schmelzp. 137°. — Aus der mit Eisenchlorid bis zur Beendigung der Dunkelfärbung versetzten, sehr verdünnten, salzsauren Lösung des Acetoamidonaphtols scheidet sich das sehr leicht zersetzliche und verharzende *Aceto-α-naphtochinon*, $C_{12}H_8O_3$, in haarfeinen, hellgelben Nadeln ab. Aus leicht siedendem Petroleumäther umkrystallisirt, bildet die Verbindung honiggelbe, bei 78° unter Zersetzung schmelzende Tafeln. — Bei der Darstellung von *1,3-Dinitronaphtalin* nach C. Liebermann und Hammerschlag durch Kochen der Diazoverbindung des 1,2,4-Dinitro-α-naphtylamins mit Alkohol

entsteht, wenn man die Diazolösung nach Zusatz von Alkohol oder Eiswasser auch nur kurze Zeit stehen läfst, neben Dinitronaphtalin das *1-Diazo-4,2-Nitronaphtol*, $C_{10}H_5NO_2N_2O$, welches sich aus Aceton in gelben, an der Luft allmählich braun werdenden Nadeln ausscheidet. Bei der Herstellung des *1,3-Naphtylendiamins* durch C. Urban[1]) wurde offenbar ein durch diese Verbindung $C_{10}H_5NO_2N_2O$ verunreinigtes Dinitronaphtalin benutzt. Das 1,3-Naphtylendiamin kann aufser durch Reduction des erwähnten Dinitronaphtalins mittelst Zinn und Salzsäure auch auf folgende Weise gewonnen werden: Die *1,3,8-Naphtylamindisulfosäure* (sogenannte ε-Säure) wird durch Einwirkung von Natriumamalgam oder durch Kochen mit 75 procentiger Schwefelsäure in die *1,3-Naphtylaminsulfosäure*, glänzende, in Wasser schwer lösliche Nädelchen übergeführt. Durch Schmelzen mit 4 bis 5 Thln. Aetzkali bei 250 bis 260° wird die Sulfogruppe dieser Naphtylaminsulfosäure, wenn auch ziemlich schwierig, durch Hydroxyl ersetzt. Das so entstehende *1, 3-Amidonaphtol*, $C_{10}H_6NH_2OH$, krystallisirt aus Alkohol oder heifsem Xylol in feinen Nadeln, welche in Ammoniak, Wasser, Benzol und Chloroform kaum löslich sind. Die Amidogruppe dieses Amidonaphtols kann schon durch längeres Kochen der schwach angesäuerten Lösung als Ammoniak abgespalten werden. Das *Monoacetylamidonaphtol*, $C_{10}H_6NH.COCH_3.OH$, krystallisirt aus Essigsäure in farblosen, bei 179° schmelzenden Nadeln. Durch dreistündige Einwirkung von concentrirtem, wässerigem Ammoniak bei 150° wird das 1,3-Amidonaphtol in *1,3-Naphtylendiamin*, $C_{10}H_6(NH_2)_2$, übergeführt. Die Verbindung krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 96°, die sich an der Luft etwas violett färben. Das in Wasser und Alkohol schwer lösliche *Diacetylnaphtylendiamin* scheidet sich aus Essigsäure in feinen weifsen Nadeln vom Schmelzp. 263°, nicht wie Urban[2]) angiebt, 154 bis 156° aus. *Se.*

Frédéric Reverdin. Ueber die Naphtolmonosulfonsäure, $C_{10}H_6OH.HSO_3$, 1,4- und ein neues Fabrikationsverfahren dieser Säure[3]). — Ueber diese Arbeit ist bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle[4]) referirt worden. *Btz.*

Frédéric Reverdin und Hugo Kauffmann. Ueber einige Substitutionsproducte der Carbonate und Phosphate von α- und

---

[1]) JB. f. 1887, S. 938. — [2]) JB. f. 1887, S. 938. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 13, 214—218; Arch. ph. nat. 33, 62—70. — [4]) Ber. 27, 3458; JB. f. 1894, S. 1361.

β-Naphtol, sowie Darstellung von Chlornaphtol-1,4 und Bromnaphtol-1,4[1]). — Im Anschlufs an die Mittheilung von Fr. Reverdin[2]) über Naphtolsulfosäure (1,4) wurden einige Reactionen dieser Säure, sowie des β-Naphtylcarbonats und des α- und β-Naphtylphosphats untersucht. — Wenn 31 g α-Naphtylcarbonat in 150 ccm Eisessig aufgelöst, hierzu eine Mischung von 40 ccm Salpetersäure (40° Bé.) mit 25 ccm Eisessig gegeben und das Ganze kurze Zeit zum Sieden erhitzt wird, so krystallisirt bereits in der Wärme *Nitro-α-naphtylcarbonat*,

O—CO—O

NO_2 NO_2 ,

aus. Dasselbe wird zur Reinigung nach einander aus Alkohol, Benzol und Eisessig umkrystallisirt und bildet hübsche, gelbliche Nädelchen vom Schmelzp. 212°, welche beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge *Nitronaphtol (1,4)* liefern und gegen die gewöhnlichen Reductionsmittel sehr widerstandsfähig sind. — Aus Chlor und α-Naphtylcarbonat entsteht unter verschiedenen Versuchsbedingungen ein Additions- oder ein Substitutionsproduct. Das *Additionsproduct*, ein *Dichlorid* des *α-Naphtylcarbonats*,

O——CO——O

HCl ClH

HCl ClH ,

bildet sich beim Einleiten von trockenem Chlor in die abgekühlte Lösung des α-Naphtylcarbonats in Benzol oder in Tetrachlorkohlenstoff als schöne, weifse Nädelchen, die bei etwa 200° unter Zersetzung schmelzen und in Chloroform und Aceton ziemlich löslich, in Wasser unlöslich sind. Beim Verseifen liefert dieses Additionsproduct das *Chlornaphtol (1,4)*. Das *Substitutionsproduct*, das *Chlor-α-naphtylcarbonat*,

O—CO—O

Cl Cl ,

entsteht beim Einleiten von trockenem Chlor in die heifse Lösung des α-Naphtylcarbonats in Eisessig oder, wenn in eine Lösung

[1]) Ber. 28, 3049—3058. — [2]) JB. f. 1894, S. 1361.

von α-Naphtylcarbonat in 10 bis 12 Thln. Tetrachlorkohlenstoff so lange Chlor eingeleitet wird, bis die Absorption des Gases aufhört. Das reine Chlor-α-naphtylcarbonat krystallisirt aus Benzol in schönen weifsen Nädelchen. Es schmilzt bei 228°, ist in den meisten Lösungsmitteln sehr wenig löslich und gegen Säuren und wässerige Alkalien sehr beständig. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge entsteht aus ihm ebenfalls *Chlornaphtol (1,4)*, welches in unreinem Zustande sehr unbeständig ist und sich allmählich roth färbt. Es sublimirt bei 100° in langen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 116°, bildet mit Diazokörpern Farbstoffe und wird durch Salpetersäure, sowie durch Chromsäure leicht oxydirt. Sein *Acetylderivat* schmilzt bei 44°, sein — sehr unbeständiges — *Pikrat* bei 171°. Beim Einleiten von Chlor in die essigsaure Lösung dieses Chlornaphtols scheidet sich *Dichlornaphtol (1,2,4)* in hübschen, glasglänzenden Krystallen vom Schmelzp. 106° ab. — Zur Darstellung des *Dibrom-α-naphtylcarbonats*, $(C_{10}H_6BrO)_2CO$, giebt man zu einer heifsen Lösung von 31 g α-Naphtylcarbonat in 250 ccm Eisessig 12 ccm Brom, welche mit 50 ccm Essigsäure verdünnt sind, mischt gut und läfst langsam erkalten. Die vollständige Reinigung der Verbindung gelang nicht, der Schmelzp. des oft aus Benzol umkrystallisirten Körpers lag bei 214°. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge entsteht aus dem Dibrom-α-naphtylcarbonat das *Bromnaphtol (1,4)* (Schmelzp. 127 bis 128°), welches in essigsaurer Lösung Brom aufnimmt und in *Dibromnaphtol*, $C_{10}H_5OH.Br.Br$ (1, 2, 4), übergeht. Das Bromnaphtol (1,4) läfst sich auch durch Kochen der Diazoverbindung des *Bromnaphtylamins*, $C_{10}H_6NH_2.Br$ (1,4), erhalten. Das Bromatom befindet sich somit in der Parastellung. — Beim Sulfoniren des *α-Naphtylphosphats*, $(C_{10}H_7O)_3PO$ [1]), entsteht *Sulfo-α-naphtylphosphat*, dessen Natriumsalz beim Erhitzen in wässeriger Lösung unvollkommen verseift wird, unter sehr wahrscheinlicher Bildung von 1 Mol. *Naphtolsulfosäure (1,4)* und 1 Mol. *Sulfonaphtylphosphinat*, $(C_{10}H_6HSO_3O)_2POOH$. Dagegen entsteht beim Kochen von Sulfonaphtylphosphat mit alkoholischer Kalilauge nur *Naphtolsulfosäure (1,4)*. — *Brom-β-naphtylcarbonat*, $\beta(C_{10}H_6BrO)_2CO$, läfst sich durch Einwirkung von Phosgen auf *β-Bromnaphtol*, $C_{10}H_6OHBr$ (2:1), in alkalischer Lösung erhalten. Das Rohproduct wird zuerst mit verdünntem Alkali und dann mit reinem Wasser gewaschen, hierauf getrocknet, mit Aether behandelt und schliefslich aus Essigäther umkrystallisirt, wodurch

[1]) JB. f. 1883, S. 1304 f.

es rein in weifsen, bei 188 bis 189° schmelzenden Nadeln gewonnen wird. Das aus Phosgen und *β-Jodnaphtol*, $C_{10}H_6OH.J$ (2, 1), analog der vorigen Verbindung gewonnene *Jod-β-naphtylcarbonat*, $\beta(C_{10}H_6JO)_2CO$, krystallisirt aus Ligroin oder Essigäther in hübschen, weifsen, sich am Licht gelb färbenden Nadeln vom Schmelzp. 188 bis 189°. — Aus vorstehenden Versuchen läfst sich schliefsen, dafs im Allgemeinen die Gruppe $\begin{matrix}\alpha.O\\\alpha.O\end{matrix}\!\!>C:O$, die im α-Naphtylcarbonat enthalten ist, Substituenten, wie HSO_3, NO_2, Cl und Br, gegen die Stellung 4 richtet und die Stellung 2 des Naphtalinkernes schützt. Denselben Einflufs übt die Gruppe $\begin{matrix}\alpha.O\\\alpha.O\\\alpha.O\end{matrix}\!\!>P:O$ bei der „Sulfo"-Gruppe aus. *Se.*

Arthur Lapworth. β-Aethoxynaphtalinsulfonsäure. Die Unterbrechung isomerer Umwandlung in einem Zwischenstadium [1]). — Armstrong und Amphlett [2]) zeigten, dafs bei der Sulfurirung von β-Aethoxynaphtalin in Schwefelkohlenstofflösung mittelst Chlorsulfosäure als Hauptproduct 2:1'-Aethoxynaphtalinsulfonsäure entsteht, die sich leicht zum Theil in 2:3'-Aethoxynaphtalinsulfonsäure umlagert. Percival [3]) erhielt zwei isomere Säuren aus β-Methoxynaphtalin und beobachtete, dafs deren eine aufserordentlich leicht verseifbar ist. Die Armstrong'schen Versuche wurden zunächst dadurch bestätigt, dafs es gelang, durch Aethylirung der 2:1'β-Naphtolsulfonsäure eine Aethoxynaphtalinsulfonsäure zu erhalten, deren Chlorid, Amid und Anilid identisch mit den Derivaten des durch directes Sulfuriren des β-Aethoxynaphtalins erhaltenen Hauptproductes waren. *2:1'β-Aethoxynaphtalinsulfonsäurechlorid*, $C_{10}H_7(OC_2H_5)SO_2Cl$, dicke, monokline Prismen vom Schmelzp. 93°, *Amid*, Nadeln vom Schmelzp. 165°, *Anilid*, rhombische Prismen vom Schmelzp. 158°. Durch Nitrirung des Kaliumsalzes erhält man eine *Mononitronaphtalinsulfonsäure* in durchscheinenden Nadeln. Der Schmelzpunkt des entsprechenden *Chlorids* liegt bei 155°, der des *Amids* bei 173,4°. Das *2:3'-Aethoxynaphtalinsulfochlorid* krystallisirt in gut ausgebildeten, triklinen Nadeln oder Tafeln vom Schmelzp. 107,5°. Das *Amid* (Nadeln) schmilzt bei 183°, das *Anilid* (Prismen) bei 152 bis 153°. Das 1:2-Brom-β-äthoxynaphtalin (Schmelzp. 66°) liefert nur *ein Brom-2:3'-sulfonsäure* bei dem Sulfuriren mit Chlorsulfonsäure. Die gleiche Säure wird durch Bromiren der 2:3'-Aethoxynaphtalinsulfonsäure gewonnen.

[1]) Chem. News 71, 205—206. — [2]) JB. f. 1887, S. 1888. — [3]) Proc. Chem. Soc. 1889, S. 73.

Das Kaliumsalz ist wenig löslich in Wasser und isomorph mit den entsprechenden β-Naphtol- und β-Methoxysalzen. Das *Sulfonchlorid* krystallisirt in Tafeln (Schmelzp. 131 bis 132°); das *Amid* in kleinen Pyramiden (Schmelzp. 191°). Das Kaliumsalz der 2:3′ β-Aethoxynaphtalinsulfonsäure liefert bei der Nitrirung das entsprechende *Nitroproduct*. Das *Nitrosulfonchlorid*, trikline Tafeln, schmilzt bei 146°; das *Amid*, schön glänzende Prismen oder Nadeln, bei 218°. *2:2′-Aethoxynaphtalinsulfonsäure*, welche durch Aethylirung erhalten wurde, liefert ein in rhombischen oder monoklinen Tafeln krystallisirendes *Sulfochlorid* vom Schmelzp. 103°. Das *Amid* besteht aus Nadeln vom Schmelzp. 172°. Das *Anilid* aus grofsen, monoklinen Pyramiden vom Schmelzp. 153°. Ein weiteres Stadium des *β-Methoxynaphtalins* ergab, dafs bei dem Sulfuriren drei Säuren gebildet werden, von denen die 2:1′-Säure beständig und die 2:1-Säure die leicht verseifbare ist. Das *Chlorid der 2:3′-Methoxysäure* bildet bei 93° schmelzende Prismen, das *Amid* bei 199° schmelzende Nadeln, das *Anilid* seidenglänzende Nadeln, die bei 79 bis 80° schmelzen. Das *Sulfochlorid der 2:1′-Methoxysäure* krystallisirt in monoklinen Prismen oder Tafeln vom Schmelzp. 137°, das *Amid* in Nadeln vom Schmelzp. 153°, das *Anilid* in triklinen Tafeln vom Schmelzp. 196°. Bei der Erhitzung für sich oder mit Phosphorpentachlorid bilden diese Säuren nicht die entsprechenden Chlorderivate des Naphtols, sondern erleiden völlige Zersetzung oder Chlorirung. Durch *Disulfurirung von Aethoxynaphtalin* bei gewöhnlicher Temperatur konnte neben viel 2:3′-Salz und 2:1′-Sulfosalz nur eine *Disulfonsäure* erhalten werden. Sie wird charakterisirt durch ihr *Chlorid*, das aus Benzol in grofsen, durchsichtigen, monoklinen Krystallen mit $1^1/_8$ Mol. Benzol erhalten wird. Schmelzp. 51°. Benzolfrei schmilzt es bei 10°. Das *Amid* bildet Nadeln vom Schmelzp. 253 bis 254°, das *Anilid* trikline Tafeln vom Schmelzp. 127°. Um die Natur dieser Säure aufzuklären, wurden 2:1′- und 2:3′-Sulfonchlorid in warmem Chloroform mit Chlorsulfonsäure sulfurirt. Das *2:1′-Sulfochlorid* bildete eine *Säure*, welche identisch mit dem Product ist, das durch Aethylirung von 2:1′:3′ β-Naphtalindisulfonsäure erhalten wird. Beide Körper geben ein bei 158° schmelzendes, in monoklinen Prismen krystallisirendes *Sulfonchlorid* und dasselbe *Amid*, sowie *Anilid*. — Die *Disulfonsäure* aus 2:3′-Disulfochlorid andererseits erwies sich als identisch mit der direct aus Aethoxynaphtalin gebildeten Säure und war verschieden von der 2:1′:3′-Disulfosäure. Daraus folgt die Constitution: $C_2H_5O:SO_3H:SO_3H = 2:1:3'$. Das erste Product der Sulfurirung von Aethoxy-

naphtalin mufs also die 2:1-Säure sein. — Bei der Sulfurirung des Aethoxynaphtalins mittelst Chlorsulfonsäure bei möglichst niedriger Temperatur in einer Kältemischung entstand die 2:1-Säure fast ausschliefslich. Beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ergab sich nach 12 Stunden, dafs sich hauptsächlich 2:1'-Säure neben wenig 2:3'-Säure gebildet hatte. Da die 2:1-Säure leicht hydrolysirt wird, erklärt sich das von Percival beobachtete Auftreten von Methoxynaphtalin. Die 2:1-Säure ist demnach zunächst in die 2:1'-Säure umgelagert und die 2:3'-Säure aus der letzteren entstanden; der erste Fall, in welchem ein Zwischenproduct bei der Umlagerung beobachtet worden ist. — *2:1-Aethoxynaphtalinsulfonchlorid* krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzp. 115 bis 116°, das *Amid* in monoklinen Prismen vom Schmelzp. 158°, das *Anilid* in monoklinen Pyramiden vom Schmelzp. 187°. Die Sulfongruppe ist ersetzbar durch die Nitrogruppe oder durch Brom. Die *2:3:3'-Aethoxynaphtalinsulfonsäure*, welche durch Aethyliren der entsprechenden Naphtolsäure erhalten wird, bildet ein bei 121° schmelzendes *Chlorid*. *Btz.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von α_1-Naphtol-$\alpha_2\beta_3$-Disulfosäure und der α_1-Naphtol-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure. D. R.-P. Nr. 80888[1]). — Das durch Behandeln einer verdünnten alkalischen α-Naphtollösung mit Phosgen entstehende *α-Naphtolcarbonat* wird mit rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Tetrasulfosäuren übergeführt. Diese werden durch Erhitzung ihrer wässerigen oder verdünnten sauren Lösungen auf 60 bis 70° unter Abspaltung von Kohlensäure in die Naphtoldisulfosäuren übergeführt. Entweder werden die Carbonattetrasulfosäuren im Gemisch gespalten und dann die entstandenen $\alpha_1\alpha_2\beta_3$- und $\alpha_1\alpha_2\beta_4$-*Naphtoldisulfosäuren* von einander getrennt, oder es werden die Tetrasulfosäuren getrennt und dann diese einzeln in die entsprechende Disulfosäure übergeführt. Wird α-Naphtolcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure von 66° B. gelöst, so entsteht α_1-*Naphtolcarbonatdisulfosäure*. Dieselbe wird nach dem *Patent Nr. 80889*[2]) in wässeriger Lösung einige Zeit auf 60 bis 70° erwärmt; durch Umsetzung mit Kalk und Soda wird das Natronsalz der α_1-*Naphtol*-α_2-*sulfosäure* gewonnen. *Smdt.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von α_1-Naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure. D. R.-P. Nr. 82563[3]). — Wenn man die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure, die aus der $\alpha_1\alpha_3$-

---

[1]) Patentbl. 16, 398. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 620.

Naphtalindisulfosäure durch Sulfuriren, Nitriren und Reduciren erhalten werden kann, mit Wasser oder verdünnten Säuren unter Druck erhitzt, so entsteht *α_1-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure.* Mit Tetrazoverbindungen liefert dieselbe violette bis blaue Farbstoffe. *Smdt.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 82422 [1]). — Die vorstehend beschriebene Säure liefert durch Verschmelzen mit Alkali bei 160 bis 220° glatt die *$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure.* *Smdt.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Perichlornaphtoldisulfosäure. D. R.-P. Nr. 79055 [2]). — Die Diazoverbindung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H läfst sich mittelst Kupferchlorür glatt in die *Perichlornaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure* überführen. Diese liefert bei der Combination mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe, welche durch ihre blaue Nuance, sowie durch Wasch- und Lichtechtheit ausgezeichnet sind. Die sauren Salze der Säure krystallisiren gut, die neutralen sind sehr leicht löslich. Durch Eisenchlorid werden die Lösungen dunkelgrün gefärbt. Die freie Sulfosäure bildet eine krystallinische, zerfliefsliche Masse. *Smdt.*

Dahl u. Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung eines Beizenfarbstoffes. D. R.-P. Nr. 82097 [3]). — Der aus der Natriumbisulfitverbindung des Nitroso-β-naphtols und Salzsäure, oder durch alkalische Oxydation der α_1-Amido-β_1-naphtol-α_2-sulfosäure zu erhaltende braune Farbstoff wird mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien in wässeriger Lösung gekocht. Das neue Product färbt auf Chrombeizen grün. *Smdt.*

Rob. Henriques. Ueber Thioderivate des β-Naphtols [4]). — Die Notiz bezieht sich auf eine gleichnamige Bemerkung von Schiller-Wechsler [5]). Die Identität des Henriques'schen *Dehydrodioxydinaphtyldisulfids* [6]) mit dem *„Thiodinaphtyloxyd“* von Schiller-Wechsler wird bestätigt. Die reine Verbindung schmilzt bei 155°, nicht, wie Schiller-Wechsler angiebt, bei 159 bis 160°. *Se.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung der β_1-Naphtol-α_2-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 78603 [7]). — Beim Erhitzen der β-Naphtylamindisulfosäure C [Patent Nr. 65997 [8])] mit

---

[1]) Patentbl. **16**, 620. — [2]) Daselbst, S. 112. — [3]) Daselbst, S. 591. — [4]) Ber. **28**, 114. — [5]) JB. f. 1894, S. 1365 ff. — [6]) JB. f. 1894, S. 1365. — [7]) Patentbl. **16**, 28. — [8]) Daselbst **14**, 151.

Wasser oder sehr verdünnten Säuren unter Druck auf höhere Temperatur (etwa 180°) wird nicht nur eine Sulfogruppe abgespalten, sondern auch die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt. Die neue β-Naphtolmonosulfosäure und ihr Natriumsalz sind in Wasser unter blauvioletter Fluorescenz leicht löslich. Durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck entsteht eine Naphtylaminsulfosäure, welche schwer in Wasser löslich ist und daraus in weiſsen Nadeln krystallisirt. Das Natriumsalz derselben ist in Wasser unter violetter Fluorescenz mäſsig löslich; die in gelben Nadeln krystallisirende Diazoverbindung ist in Wasser ziemlich schwer löslich. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von β-Naphtolsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 78569[1]). — Diejenigen Sulfosäuren des β-Naphtols, die eine Sulfogruppe in der α-Orthostellung zur Hydroxylgruppe enthalten, verlieren diese Sulfogruppe beim Kochen mit angesäuertem Wasser, um in die entsprechenden, um eine Sulfogruppe ärmeren β-Naphtolderivate überzugehen. Solche β-Naphtolsulfosäuren mit α-Sulfogruppen in o-Stellung zum Hydroxyl, und zwar eine Tri- und eine Tetrasulfosäure werden aus β-Naphtol-δ-mono- oder disulfosäure F und rauchender Schwefelsäure erhalten. Die β-Naphtoltrisulfosäure liefert beim Kochen mit angesäuertem Wasser *β-Naphtol-δ-disulfosäure*, die Tetrasulfosäure eine $\beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4$-*Naphtoltrisulfosäure*. Das Verfahren bietet die Möglichkeit, die schon bekannte β-Naphtoldisulfosäure δ aus β-Naphtol-δ-monosulfosäure F in quantitativer Ausbeute zu gewinnen. *Smdt.*

Merck. Beiträge zur Kenntniſs des Benzal-β-dinaphtyloxydes[2]). — Dieser von Trzcinsky[3]) entdeckte und zuerst beschriebene Körper wurde aus den Rückständen bei der Benzo-β-naphtolfabrikation isolirt. Schmelzp. 188 bis 191° (T.: 190 bis 191 [uncorr.]). Sein Vorkommen findet Erklärung durch die Annahme, daſs das bei Herstellung des Benzonaphtols gebrauchte Benzoylchlorid Benzaldehyd oder Benzalchlorid in kleinen Beimengungen enthielt. *Wa.*

M. C. Schuyten. Einwirkung von Jodoform auf β-Naphtol im Sonnenlichte[4]). — Der Verfasser wandte eine mäſsig concentrirte ätherische Lösung der beiden Substanzen an und erhielt reichliche Abscheidung von Krystallen, die nach der Behandlung mit Aether und heiſsem Alkohol schön glänzendes, bronzefarbiges

[1]) Patentbl. 16, 421. — [2]) Merck, Ber. über das Jahr 1894, S. 21—22. — [3]) Ber. 16, 2838; 17, 499; vgl. auch Claisen, Ann. Chem 237, 265; JB. f. 1883, S. 966 f.; f. 1884, S. 1016; f. 1887, S. 1370. — [4]) Chemikerzeit. 19, 2164.

Aussehen zeigten. Die Löslichkeit in den gewöhnlichen Mitteln, mit Ausnahme von Chloroform, ist gering. Essigsäure und Mineralsäuren wirken in der Hitze lösend; es resultiren gelbgrün fluorescirende Flüssigkeiten. Die Krystalle schmelzen bei 250 bis 251° C. (uncorr.). Der Verfasser hält den Körper für *Tolyldijodketoinden*, dessen Bildung sich wahrscheinlich im Sinne der Formelgleichung:

$$C_{10}H_8O + 6\,CHJ_3 = C_6H_4{<}{}^{CHJ}_{CO}{>}CJ\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3 + 2\,HJ + 14\,J$$

vollzieht. Das Jod wird leicht abgespalten. So erzeugen verdünnte Kali- oder Natronlauge das *Tolylketoinden*, ein amorphes, rothes Pulver vom Schmelzp. 220° (uncorr.), das in Chloroformlösung durch Jodzuführung wieder in das Dijodderivat zurückverwandelt werden kann. Das Bromadditionsproduct hat Verfasser noch nicht näher untersucht. *Wa.*

S. Cannizaro und A. Andreocci. Untersuchungen über das Dimethylnaphtol. Vorläufige Mittheilung [1]). — Das *Oxydimethylnaphtol*, welches bei der Oxydation des *Dimethylnaphtols* mit Chromsäure in essigsaurer Lösung entsteht [2]), hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_2$, ist weder ein Chinon, noch ein Naphtol und wird bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure oder Zinnchlorür glatt in Dimethylnaphtol zurückverwandelt. Das *Monoxim* bildet schöne Krystalle vom Schmelzp. 175°, das *Monohydrazon* krystallisirt in langen, rothen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 83 bis 84°. Das Oxydimethylnaphtol enthält also eine CO-Gruppe. Das andere Sauerstoffatom ist wahrscheinlich als alkoholische Hydroxylgruppe CHOH vorhanden, denn das Oxydimethylnaphtol hat keinerlei Phenolcharakter. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat giebt es ein öliges, nicht rein zu erhaltendes Product, das aber immerhin als Acetylderivat aufzufassen ist, da es durch Aetzkali in Essigsäure und Oxydimethylnaphtol zersetzt wird. Letzteres giebt bei der Reduction zunächst ein unbeständiges *Dihydroxylproduct*, das aber 1 Mol. Wasser abspaltet und Dimethylnaphtol zurückbildet. Das Oxim des Oxydimethylnaphtols wird durch Salzsäure nicht zersetzt, sondern in ein *Anhydroxim* übergeführt, welches in glänzenden, grünen Nadeln krystallisirt und durch alkoholische Kalilauge in ein *Isomeres* umgewandelt wird, das ziemlich beständig ist, in orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 173° krystallisirt und auch flüchtig

[1]) Gazz. chim. ital. 25, I, 53—59. — [2]) Vgl. Cannizaro und Carnelutti, JB. f. 1882, S. 973; f. 1894, S. 1370.

ist. Das *Dimethylnaphtol* läfst sich durch Ammoniak nicht in das *Dimethylnaphtylamin* überführen, dagegen gelang die Darstellung des letzteren auf indirectem Wege. Zunächst wurde durch Einwirkung von geschmolzenem Natriumacetat, Eisessig und Chlorammonium auf das Dimethylnaphtol unter Druck bei 270° das *Acetyldimethylnaphtylamin* dargestellt. Es krystallisirt in kleinen, farblosen, zu Drusen vereinigten Prismen, schmilzt bei 218 bis 220°, ist in Alkohol und Essigsäure in der Kälte wenig, in der Wärme ziemlich löslich, sehr wenig löslich in Aether und fast unlöslich in Wasser. Mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung auf 150° erwärmt, liefert es das *Dimethylnaphtylamin*, $C_{10}H_5(CH_3)_2(NH_2)$, in langen, weifsen Prismen vom Schmelzp. 74°, unter 745 mm Druck bei 333° unzersetzt siedend, auch mit Wasserdämpfen flüchtig, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Wasser. Das *Chlorhydrat* ist in kaltem Wasser wenig löslich, noch weniger in Alkohol. Das *Chloroplatinat* ist in Alkohol einigermafsen löslich, in Wasser so gut wie unlöslich. Mit Essigsäureanhydrid giebt das Dimethylnaphtylamin ein *Acetylderivat*, bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali *Azodimethylnaphtalin*, $C_{10}H_5(CH_3)_2-N=N-C_{10}H_5(CH_3)_2$. Letzteres bildet kleine, orangerothe Nadeln, unlöslich in Wasser, in Aether, Alkohol und Essigsäure, schon in der Kälte ziemlich löslich. Es schmilzt bei 253° und sublimirt ohne Rückstand, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv violetter Farbe. Neben dem Azokörper bildet sich bei der Oxydation noch eine farblose, krystallinische, in Wasser und Aether sehr leicht lösliche, aber noch nicht näher untersuchte *Säure*. *Fa.*

S. Cannizaro und A. Andreocci. Ueber die Constitution des Dimethylnaphtols aus den Santoninsäuren [1]). — Zur Darstellung des *Dimethylnaphtylamins* [2]) wurde ein Gemisch von 10 Thln. Dimethylnaphtol, 24 Thln. geschmolzenem Natriumacetat, 10 Thln. Eisessig und 16 Thln. Chlorammonium ungefähr acht Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 250 bis 280° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser gewaschen und einige Mal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene *Acetylderivat* des Dimethylnaphtylamins schmilzt bei 220° [2]). Zur Verseifung erhitzt man es mit Natriumalkoholat im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 180° und giefst das Reactionsproduct in eine

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 287—290; II, 263. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat.

grofse Menge Wasser, wobei das Dimethylnaphtylamin krystallinisch ausfällt. Durch Krystallisiren aus Aether und Destilliren mit Wasserdämpfen wird es gereinigt. Es ist in Wasser sehr wenig löslich und ertheilt demselben nur eine blaue Fluorescenz, ähnlich wie das entsprechende Dimethylnaphtol. Beide geben bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali Oxalsäure und Phtalsäure. Von letzterer liefert das Amin mehr als das Naphtol, welches daneben viel syrupartige Zersetzungsproducte giebt. Aus diesem Verhalten geht hervor, dafs beim Dimethylnaphtylamin die Amido- und beim Dimethylnaphtol die Hydroxylgruppe an demselben Kern sitzen wie die beiden Methylgruppen, anderenfalls hätte bei der Oxydation p-Dimethylphtalsäure entstehen müssen [1]). Zur Ueberführung des Amins in das entsprechende *Dimethylnaphtalin* wurde zu absolutem, mit salpetriger Säure gesättigtem und abgekühltem Alkohol das *Chlorhydrat des Dimethylnaphtylamins* gegeben. Nach wenigen Secunden schied sich das *Chlorid der Diazoverbindung* in gelblichen Nädelchen aus. Es wurde auf dem Wasserbade mit überschüssiger, alkoholischer Zinnchlorürlösung erwärmt, bis kein Gas mehr entwich. Nach Entfernung des Alkohols wurde mit Wasserdampf destillirt, welcher den Kohlenwasserstoff zusammen mit etwas Dimethylnaphtol übertreibt. Zur Beseitigung des letzteren wurde das Destillat mit Kalilauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterläfst den Kohlenwasserstoff noch schwach gefärbt, durch Destillation über Natrium wurde er gereinigt. Das so erhaltene *Dimethylnaphtalin* zeigte alle Eigenschaften des früher [2]) von Cannizaro und Carnelutti beschriebenen. *Fa.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 82900 [3]). — $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol wird mit einer etwa 75 proc. Schwefelsäure auf 130 bis 160° erhitzt. Die so entstehende *$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure* bildet beim Kochen mit Wasser und kohlensaurem Kalk ein nahezu unlösliches Kalksalz. Die Diazoverbindung der Säure giebt mit R-Salz einen bordeauxrothen Farbstoff. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 80853 [4]). — Durch Kochen der α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure mit Eisessig und Essigsäureanhydrid erhält man die

---

[1]) Vgl. Gucci und Grassi, JB. f. 1891, S. 2156; f. 1892, S. 2436. — [2]) JB. f. 1882, S. 973. — [3]) Patentbl. 16, 723. — [4]) Daselbst, S. 398.

Acetyl-$\alpha_1 \alpha_4$-naphtylaminsulfosäure. Dieselbe wird mit rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt sulfurirt; durch Erwärmen der mit Wasser verdünnten Sulfurirungsmasse wird die Acetylgruppe abgespalten. Die so entstandene *α_1-Naphtylamin-$\beta_3 \alpha_4$-disulfosäure* wird mit Alkali bei 160 bis 250° verschmolzen. Die *$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure* giebt mit Tetrazoverbindungen Diazofarbstoffe von besonders blauer Nüance. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von α_1-Amido-α_4-naphtol-$\alpha_2 \beta_3$-disulfosäure. D. R.-P. Nr. 80741 [1]). — Man nitrirt die Naphtalin-$\alpha_1 \beta_2 \alpha_3$-trisulfosäure, reducirt die Nitroverbindung und verschmilzt die α-Naphtylamintrisulfosäure mit Aetzalkalien bei einer zwischen 150 und 220° schwankenden Temperatur. Bei höherer Temperatur wird die Amidogruppe abgespalten. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtolsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 80668 [2]). — Behandelt man Perinaphtylaminsulfosäuren [vgl. Patente Nr. 40571, 70857, 45776 [3])] oder α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3 \alpha_4$-trisulfosäure mit rauchender Schwefelsäure oder deren Ersatzmitteln, so entstehen Naphtsultamsulfosäuren [vgl. Patent Nr. 79566 [4])]. In diesen wird durch schmelzende Alkalien der Fünfring gesprengt und der in demselben enthaltene Sulforest ausgeschieden, unter Bildung von Periamidonaphtolsulfosäuren. Beim Verschmelzen der $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultam-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure mit Alkalien erhält man die *$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure* [vergl. Patent Nr. 69722 [5])], aus der $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultamdisulfosäure D die neue Säure *$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure D.* Naphtsultammono- und Naphtsultamdisulfosäure S liefern die entsprechenden $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäuren S. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer β-Amidonaphtoldisulfosäure. D. R.-P. Nr. 80878 [6]). — Nach Armstrong und Wynne erhält man beim Behandeln von β_1-Naphtylamin-α_3-sulfosäure mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte zwei isomere β-Naphtylamindisulfosäuren. Durch energischere Behandlung läfst sich eine bisher unbekannte *β-Naphtylamintrisulfosäure* herstellen. Man kann dabei sowohl von der β-Naphtylaminmonosulfosäure, wie auch von den Disulfosäuren ausgehen; in allen Fällen entsteht

---

[1]) Patentbl. **16**, 440. — [2]) Daselbst, S. 355. — [3]) Daselbst **8**, 674; **14**, 1024; **9**, 845. — [4]) Daselbst **16**, 210. — [5]) Daselbst **14**, 806. — [6]) Daselbst **16**, 441.

ein einheitliches Product, nämlich eine $\beta_1 \alpha_1 \alpha_3 \beta_4$-*Naphtylamintrisulfosäure*. Diese liefert beim Verschmelzen mit Aetzalkalien bei 160 bis 250° eine neue Amidonaphtoldisulfosäure. *Smdt.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Trennung zweier aus α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure erhältlichen Amidonaphtolsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 82676 [1]). — Beim Verschmelzen der α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure mit Alkali entstehen neben einander α_1-*Amido*-β_2-*naphtol*-β_3-*sulfosäure* und α_1-*Amido*-β_3-*naphtol*-β_2-*sulfosäure*. Das Gemisch wird durch fractionirtes Ausfällen der Natriumsalze mit Kochsalz getrennt. Beide Säuren liefern mit Diazoverbindungen Farbstoffe. *Smdt.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von β_1-Phenylamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 79014 [2]). — Wird die γ-Amidonaphtolsulfosäure mit Anilin oder dessen Homologen bei Gegenwart von Salzsäure als Condensationsmittel auf ca. 160° erhitzt, so entsteht glatt die *Phenyl-γ-amidonaphtolsulfosäure*. Mit salpetriger Säure entsteht aus ihr eine leicht lösliche *Oxynaphtylphenylnitrosaminsulfosäure*. Die Phenylamidonaphtolsulfosäure reagirt mit Diazo- und Tetrazoverbindungen leicht unter Bildung von Farbstoffen, die sich durch ihre grünliche Nuance auszeichnen. Die Phenyl-γ-amidonaphtolsulfosäure kann nach einem weiteren *Patent Nr. 80417* [3]) durch Verschmelzen phenylirter γ-Naphtylamindisulfosäure mit Alkalien bei ca. 200° dargestellt werden. *Smdt.*

Phenole mit zwei und mehr Atomen Sauerstoff.

D. Vorländer. Spaltung und Synthese des Dihydroresorcins [4]). — *Dihydroresorcin* geht bei mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Baryumhydratlösung auf 150 bis 160° glatt in γ-*Acetylbuttersäure* [5]) über:

$$CH_2{<}{{CH_2.CO}\atop{CH_2.CO}}{>}CH_2 + {{OH}\atop{H}} = CH_2{<}{{CH_2.COOH}\atop{CH_2.CO.CH_3}}.$$

Das Hydrat dieser Säure schmilzt bei 36° und verliert im Vacuum über Schwefelsäure sein Krystallwasser (1 Mol.), das entstehende Oel erstarrt wieder an feuchter Luft. Die Säure bildet ein charakteristisches, in Wasser schwer lösliches *Semicarbazon* vom Schmelzp. 164 bis 166°, glänzende, schmale Blättchen. Die aus Dihydroresorcin entstehende γ-Acetylbuttersäure ist mit der aus

[1]) Patentbl. 16, 676. — [2]) Daselbst, S. 112. — [3]) Daselbst, S. 318. — [4]) Ber. 28, 2348—2349; vgl. auch Merling, JB. f. 1894, S. 1381 ff. — [5]) JB. f. 1882, S. 870 (Fittig und Wolff).

α-Acetglutarsäureester dargestellten gleichnamigen Säure identisch. Umgekehrt entsteht aus *Acetylbuttersäure-Aethylester* (Siedep. 221 bis 222°) durch Behandlung mit Natriumäthylat *Dihydroresorcin*:

$$CH_2{<}{CH_2.COOC_2H_5 \atop CH_2.CO.CH_3} = CH_2{<}{CH_2.CO \atop CH_2.CO}{>}CH_2 + C_2H_5.OH.$$

Aus Natriumacetessigester und Acrylsäureester läfst sich Dihydroresorcin nicht erhalten, sondern es entsteht *α-Acetglutarsäureester*:

$$CH_2{=}CH.COOC_2H_5 + {COOC_2H_5 \atop |\atop CH_2.CO.CH_3} = {COOC_2H_5 \atop | \atop CH_2{<}{CH.CO.CH_3 \atop CH_2.COOC_2H_5}}.$$ *Se.*

Victor Syniewski. Ueber Methylcarbonate einiger mehrwerthiger Phenole[1]). — Die von Claisen als salzsäureentziehende Mittel bei der Acylirung von Alkoholen, Phenolen und Aminen zuerst angewandten trockenen Alkalicarbonate wirken nicht bei allen mehrwerthigen Phenolen, als Ersatz für sie eignet sich sehr gut *Calciumcarbonat*. Zur Herstellung des *Hydrochinondikohlensäuremethylesters*, $C_6H_4O_2(COOCH_3)_2$, wurde Hydrochinon (1 Mol.) mit so viel wasserfreier Soda verrieben, dafs saures Carbonat entstehen konnte, und dann mit in Benzol gelöstem Chlorkohlensäuremethylester (2 Mol.) zusammengebracht. Nach sechsstündigem Erwärmen der Mischung auf dem Wasserbade wurde das Benzol abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Aus letzterem schied sich der *Hydrochinondikohlensäuremethylester* in langen, dünnen Täfelchen vom Schmelzp. 115° ab. Auf dieselbe Weise läfst sich der *Resorcindikohlensäuremethylester*, hübsche lange, weifse Krystallnadeln vom Schmelzp. 44 bis 45°, erhalten, ebenso der *Orcindikohlensäuremethylester*, $CH_3.C_6H_3O_2(COOCH_3)_2$, lange, weifse, bei 55° schmelzende Nadeln. Dagegen gelang die Darstellung des *Brenzcatechindikohlensäuremethylesters* nach dieser Methode nicht. Diese Verbindung liefs sich sowohl durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf Brenzcatechinnatrium, als auch aus Brenzcatechin, Chlorkohlensäuremethylester und *Calciumcarbonat* leicht in langen, feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 41° gewinnen. Ebenso konnte der *Pyrogalloltrikohlensäuremethylester*, $C_6H_3O_3(COOCH_3)_3$, aus Pyrogallol und Chlorkohlensäuremethylester nur durch Anwendung von Calciumcarbonat als salzsäureentziehendes Mittel erhalten werden. Dieses Pyrogallolderivat bildet ein dickes, gelbliches, nicht krystallisirbares Oel. *Se.*

Carl Boettinger. Zur Charakteristik des Brenzcatechins und Guajacols[2]). — Während wässerige Lösungen von Resorcin

[1]) Ber. 28, 1874—1876. — [2]) Chemikerzeit. 19, 23.

oder Hydrochinon auf Zusatz von Chlorcalcium und Ammoniak nur grünlich bezw. gelb, rothgelb oder braun gefärbt werden (Hydrochinonlösungen scheiden bei längerem Stehen an der Luft auch braunes amorphes Pulver aus), geben Brenzcatechin und sein Methylester, das Guajacol, mittelst ammoniakalischem Chlorcalcium gut charakterisirte Kalksalze. Dem Salz des Brenzcatechins kommt die Formel $(C_6H_5O_2)_2Ca$ zu. Es stellt sich, frisch gefällt, als ein Brei farbloser, glänzender Nadeln dar, welche man bei raschem Absaugen und Auswaschen fast weifs gewinnt. Auf möglichsten Abschlufs der Luft ist zu achten, da die feuchten Krystalle sich anderenfalls braun färben. Bei der Herstellung der Verbindung zwischen Guajacol und Kalk wird das erstere zunächst mit Hülfe von Alkohol in Wasser gelöst. Hierbei ist zu berücksichtigen, dafs bei ungenügendem Alkoholzusatz das Guajacol theilweise wieder ausgesalzen wird durch Chlorcalcium. Dies mufs vermieden werden, will man anders das Salz frei von bei gemengtem Guajacol gewinnen. Das aus alkoholisch-wässeriger Lösung gefällte Salz ist schneeweifs. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und, selbst in feuchtem Zustande, sehr viel widerstandsfähiger gegen färbende Einflüsse der Luft als die Brenzcatechinverbindung. In seiner Zusammensetzung entspricht es der Formel $[(C_7H_7O_2)_2Ca + (C_7H_8O_2)_2]$. Es riecht auch in trockenem Zustande stark nach Guajacol. Beide Kalksalze geben beim Erhitzen einen Theil der betreffenden Phenole frei. Dem Verfasser gelang es auch, die Salze aus solchen Lösungen zu isoliren, welche gleiche Gewichtsmengen Resorcin, Hydrochinon und Brenzcatechin bezw. Guajacol enthielten; doch erwies sich hierbei aus leicht ersichtlichen Gründen die Abhaltung der Luft als wichtigstes Erfordernifs. Da bei der geschilderten Herstellungsart auch in Brenzcatechin nur *ein* Hydroxylwasserstoff durch Kalk vertreten wird, so liegt der Gedanke nahe, dafs in den beiden Kalksalzen, raumörtlich gedacht, ein und dasselbe H-Atom substituirt ist. Die beiden Hydroxylgruppen im Brenzcatechin wären danach nicht gleichwerthig und es wären zwei isomere Methylester möglich. Der Verfasser entwirft hieran anknüpfend eine kurze theoretische Skizze, wie das Zustandekommen solcher verschiedenen Eigenschaften der beiden Hydroxylgruppen gedacht werden kann. *Wa.*

E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Brenzcatechin. D. R.-P. Nr. 80817 [1]. — Wird Brenzcatechin-

[1]) Patentbl. 16, 376.

monosulfosäure mit Schwefelsäure (25-, 30- oder 50proc.) oder mit Salzsäure oder Phosphorsäure unter Druck auf höhere Temperaturen erhitzt (180 bis 220°), so wird glatt Brenzcatechin abgespalten. Die Sulfosäure kann auch in Form ihres etwa durch Zusammenschmelzen von α-Phenoldisulfosäure und Aetzalkali hergestellten Bildungsgemisches verwendet werden. Man erhält dann mehr als 50 Proc. der theoretischen Brenzcatechinmenge, indem sich als Zwischenproduct die Monosulfosäure bildet. *Smdt.*

Georg Tobias in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Brenzcatechin. D. R.-P. Nr. 81209 [1]). — Die Hydrolyse sulfosaurer Salze von Phenolen kann vortheilhafter, als dies bisher durch Säuren erfolgte, durch genügend langes Erhitzen ihrer concentrirten wässerigen Lösungen ohne Säurezusatz bewirkt werden. Zur Darstellung von Brenzcatechin wird dementsprechend die aus dem Baryumsalz erhaltene freie Disulfosäure oder die nach dem Patent Nr. 81210 [2]) erhaltene wässerige Lösung von brenzcatechindisulfosaurem Natrium für sich in geschlossenen Gefäfsen auf oberhalb 150° liegende Temperaturen erhitzt. Die Ausbeute betrug einige 80 Proc. des angewendeten Phenols. *Smdt.*

E. Merck in Darmstadt. — Verfahren zur Darstellung von höheren Homologen des Brenzcatechins. D. R.-P. Nr. 78882 [3]). — Zur Darstellung wird die Liebmann'sche Reaction [4]) auf Brenzcatechin angewendet. Man erhält die gesuchten Körper glatt, wenn Brenzcatechin mit der molekularen Menge des betreffenden Alkohols unter Zusatz von Chlorzink am Rückflufskühler oder auch im geschlossenen Gefäfs auf 180 bis 220° erhitzt wird. Dargestellt wurden das *o-Oxyäthylphenol*, *o-Oxypropylphenol*, *o-Oxyisobutylphenol*, *o-Oxyamylphenol*. *Smdt.*

H. Cousin. Einwirkung von Halogenen auf Brenzcatechin [5]). — Löst man 10 g Brenzcatechin in 90 ccm Eisessig und 10 ccm Chloroform und fügt in Eisessig gelöstes titrirtes Chlor bei 0° hinzu, so dafs auf 1 Mol. Brenzcatechin 5,5 Mol. Cl_2 kommen, so wird das Chlor sofort absorbirt. Man verdampft dann das Lösungsmittel auf dem Wasserbade und fällt mit Wasser. Die Fällung enthält neben wenig Tetrachlorderivat das *Trichlorbrenzcatechin*, das aus verdünnter warmer Essigsäure umkrystallisirt werden kann und dann die Formel $C_6H_3Cl_3O_2 + H_2O$ besitzt. Das Product bildet kleine, farblose Prismen, die bei 104 bis 105°

[1]) Patentbl. 16, 442. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 98. — [4]) Ber. 14, 1842; JB. f. 1881, S. 567; f. 1882, S. 661. — [5]) Compt. rend. 120, 840—842; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1387.

schmelzen. Während über Chlorcalcium und Schwefelsäure kein Wasser abgegeben wird, entweicht im Vacuum $^1/_2$ Mol. Die neue Substanz schmilzt dann bei 134 bis 135°. Das Trichlorbrenzcatechin löst sich etwas in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig und giebt mit weiterem Chlor Tetrachlorderivat. Setzt man allmählich zu einer kalten Lösung von Brenzcatechin in Eisessig eine $^1/_{10}$-Norm.-Bromlösung in Eisessig, so dafs auf 1 Mol. Phenol 2 Mol. Br_2 kommen und verdampft nach beendigtem Eintragen, so erhält man nach dem Auswaschen mit Wasser ein Dibromderivat, das aus verdünnter Essigsäure krystallisirt wird. Das *Dibrombrenzcatechin*, $C_6H_4Br_2O_2$, bildet ziemlich grofse, an der Luft opak werdende Prismen ohne Krystallwasser. Löslichkeitsverhältnisse wie bei dem Trichlorderivat. Weiteres Brom erzeugt Tetrabromderivat, ebenso substituirt Chlor unter Bildung von Tetrachlorbrenzcatechin. Schwefelsäure gab bei 80° aufser harzigen Substanzen ebenfalls das Tetrabromderivat. *Mr.*

Georg Tobias in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Alkalisalzen der Brenzcatechindisulfosäure. D. R.-P. Nr. 81210[1]). — Phenoltrisulfosäure, die nach dem Pat. Nr. 51321[2]) durch Sulfirung von Phenol mit rauchender Schwefelsäure leicht gewonnen werden kann, vertauscht in der Alkalischmelze bei 210 bis 220° (Kaliumhydrat) bezw. 240 bis 260° (Natriumhydrat) eine in o-Stellung befindliche Sulfogruppe gegen Hydroxyl. Die entstehende *Brenzcatechindisulfosäure* dürfte identisch sein mit der von Cousin[3]) durch Sulfirung von Brenzcatechin dargestellten. *Smdt.*

E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Guajacol aus Veratrol. D. R.-P. Nr. 78910[4]). — Veratrol wird mit Alkalien behandelt, unter Anwendung eines Verdünnungsmittels, wie Wasser oder Alkohol, um die Reaction zu mäfsigen und die weitere Umwandlung in Brenzcatechin möglichst zu vermeiden. Aus der Reactionsmasse gewinnt man das Guajacol nach dem Ansäuern durch Destillation mit Wasserdampf. Die Ausbeute ist fast quantitativ. *Smdt.*

E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Guajacoläthylenäther. D. R.-P. Nr. 83148[5]). — Etwas mehr als die berechnete Menge Aethylenbromid oder -chlorid wirkt in alkoholischer Lösung in geschlossenem Gefäfse bei höherer Temperatur

---

[1]) Patentbl. **16**, 442. — [2]) Daselbst **11**, 289. — [3]) Compt. rend. **117**, 113; JB. f. 1893, S. 1211. — [4]) Patentbl. **16**, 111. — [5]) Daselbst, S. 741.

auf Guajacolnatrium ein. Durch Zusatz von Wasser wird *Guajacoläthylenäther*, ($CH_3OC_6H_4O-C_2H_4-OC_6H_4OCH_3$), abgeschieden. Derselbe bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 138 bis 139°. Soll Verwendung als Medicament finden. *Smdt.*

Frédéric Seiler. Die Chemie des Kreosots [1]). — Verfasser bespricht die Bestandtheile des Fichtentheerkreosots, im besonderen das Guajacol und die nachfolgenden Derivate desselben, welche alle in der Medicin Verwendung finden: *Benzosol* — Guajacolbenzoat — ist ein krystallinisches Pulver, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, nicht löslich in Wasser. Schmelzp. 50 bis 52° C. *Guajacolsalol*, das Salicylat des Guajacols, weifses, geruchloses Pulver. Schmelzp. 65° C. *Guajacolcarbonat*, hergestellt durch Einleiten von Phosgen in alkalische Guajacollösung. Geruchloses Pulver, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol. Schmelzp. 78 bis 84° C. *Guajacolcarbonsäure.* Darstellung durch Sättigen einer alkalischen Guajacollösung mit Kohlensäure und Erhitzen im Autoclaven auf 100°. Geruchloses, bitter schmeckendes Pulver. Schmelzp. 148 bis 150° C. *Guajacoldijodid*, gewonnen durch Behandlung einer Lösung von Guajacolnatrium mit Lösung von Jod in Jodkalium. Eine Lösung von Jodoform in Guajacol wird zur subcutanen Injection benutzt. *Wa.*

C. André. Ein neues locales Anästheticum, das Guajacol [2]). — Das *Guajacol* wurde an Stelle des *Cocaïns* als locales Anästheticum empfohlen und soll auch bei äufserlicher Anwendung verschiedene Vorzüge gegenüber der *Carbolsäure* haben, vor allen Dingen den, dafs es nicht giftig ist und die Haut nicht reizt. *Fa.*

E. Paternò. Das Veratrol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen [3]). — *Brenzcatechindimethyläther* oder *Veratrol*, $C_6H_4(OCH_3)_2$, eignet sich zu kryoskopischen Untersuchungen besser als Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol, p-Xylol u. s. w. Auch Körper von verschiedenem chemischen Charakter zeigen, in Veratrol gelöst, trotz wechselnder Concentration ein auffallend constantes und regelmäfsiges Verhalten. Das Veratrol zeigt somit ähnliche Eigenschaften wie das Benzophenon [4]) und das Acetophenon [5]); Versuche mit *Benzol*, *p-Xylol*, *Bromtoluol*, *Thiophen*, *Anilin*, *Pyridin*, *Amylalkohol*, *Glycerindiäthyläther*, *Benzylalkohol*, *Phenol*, *Thymol*, *Essigsäure*, *Valeriansäure* ergaben als Constante für die molekulare Depression des Veratrols den Mittelwerth 64.

[1]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 33, 70—73; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 801—802. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 2, 294—298. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, II, 305—311. — [4]) Vgl. Eykman, JB. f. 1889, S. 131. — [5]) Vgl. Garelli u. Montanari, JB. f. 1894, S. 114.

Bei den Versuchen ist Folgendes zu beobachten. Das Thermometer darf nicht unmittelbar nach dem Umrühren abgelesen werden, weil letzteres eine Temperaturerniedrigung hervorruft. Es ist zweckmäſsig, mit dem Rühren aufzuhören, sobald die Krystallisation beginnt, kurze Zeit darauf aber nochmals einige Secunden zu rühren. Die Temperatur sinkt zunächst und steigt dann langsam bis zum Maximum an. Das Veratrol verhält sich also in dieser Beziehung wie Schwefelsäuremonohydrat [1]), Wasser [2]) und Acetophenon [3]). Zum Schluſs wurde auf einen Umstand hingewiesen, der bei kryoskopischen Untersuchungen Beobachtungsfehler veranlassen kann, welche der Aufmerksamkeit besonders dann entgehen, wenn die Differenz zwischen dem Schmelzpunkt des Lösungsmittels und demjenigen der gelösten Substanz gering ist. Arbeitet man z. B. mit *Gemischen von Essigsäure und Benzol*, so ist bekannt, daſs ein Gemisch von gleichen Theilen dieser beiden Körper bei 15 bis 20° vollkommen homogen ist, daſs es sich aber bei 11° trübt und in zwei Schichten theilt, von denen die obere 33,3, die untere dagegen 63,5 Proc. Essigsäure enthält. Die in einem solchen Fall beobachtete Temperatur ist ohne Zweifel das Mittel aus den Erstarrungstemperaturen, der beiden Gemische, aus welchen sich die ganze Masse zusammensetzt. *Fa.*

E. Grimaux. Einwirkung von Chlorzink auf Resorcin [4]). — Chlorzink und Resorcin reagiren auf einander bei etwa 130°. Um die Producte der Reaction kennen zu lernen, wurden gleiche Theile der Reaction sechs Stunden auf 135 bis 145° erhitzt. Darauf wurde die Masse mit dem gleichen Gewicht Wasser gekocht und nach dem Abkühlen filtrirt. Das Filtrat enthält neben 50 Proc. unverändertem Resorcin und dem Chlorzink gelbe Substanzen, die sich nach mehrtägigem Stehen als mit Harz durchsetzte Krystallmasse abscheiden. Durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man farblose bis schwach gefärbte Nadeln, die sich in Alkali mit blauer Fluorescenz lösen und bei 225° schmelzen. Aus dem Rückstand wurden durch Auskochen weitere Mengen dieses Körpers gewonnen. Das restirende Harz geht zum Theil in Toluol in Lösung und wird unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Man erhält so zunächst harte Krystalle, die man aus 20 Thln. Methylalkohol umkrystallisirt. Sie schmelzen bei 261°. Es hinterbleibt schlieſslich ein Rückstand, der amorph

---

[1]) Vgl. Lespieau, JB. f. 1894, S. 409. — [2]) Vgl. Küster, JB. f. 1894, S. 106. — [3]) Vgl. Garelli u. Montanari, JB. f. 1894, S. 114. — [4]) Compt. rend. 121, 88—91; Bull. soc. chim. [3] 13, 899—901.

und scheinbar identisch mit dem Resorcinäther von Barth und Weidell ist. Der bei 225° schmelzende Körper wurde durch seine Löslichkeitsverhältnisse und durch Ueberführung in das grün fluorescirende Bromderivat mit Umbelliferon identificirt. Die Bildung von Umbelliferon bei dieser Reaction erklärt auch, warum bei der Einwirkung von Nitrobenzol auf Resorcin nach Brauner dieser Körper entsteht. Der bei 261° schmelzende Körper besafs die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}O_5$, ist also durch Zusammentritt von 4 Mol. Resorcin unter Abspaltung von 3 Mol. Wasser entstanden. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, dagegen in den organischen Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Aceton, Toluol, löslich. Sie sublimirt unter Zersetzung in langen Nadeln. In Ammoniak ist sie wenig löslich, leichter in Kalilauge und zwar ohne Fluorescenz. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung, beim Erhitzen mit Chlorzink oder Schwefelsäure entsteht eine in alkalischer Lösung grün fluorescirende Substanz. Die Menge beträgt 5 bis 6 Proc. des angewandten Resorcins. Verfasser ist der Ansicht, dafs in dieser Verbindung der Kern

$$C_6H_4<^{C_6-}_{C_6-}$$

vorhanden ist. *Mr.*

O. Hesse. Ueber Triresorcin[1]). — Bei den vorliegenden Condensationsversuchen wurde auf Grund der früher beim Phloroglucin gemachten Erfahrungen als Condensationsmittel Salzsäure und als Verdünnungs- bezw. Lösungsmittel Eisessig angewandt. Eine Mischung von 4 g *Resorcin*, 4 bis 6 ccm Eisessig und 4 ccm rauchender Salzsäure wurde 72 Stunden lang im Rohre einer Temperatur von 85° ausgesetzt; es ergab sich so eine Ausbeute von etwa 60 Proc. des verwendeten Resorcins an reinem *salzsauren Triresorcin.* Aus kochendem Eisessig umkrystallisirt, erhält man dasselbe in gut ausgebildeten Krystallen, welche ihr Krystallwasser bei 120° abgeben. Das lufttrockene Salz hat die Formel $C_{18}H_{14}O_4HCl + H_2O$, das bei 120° getrocknete die Formel $C_{18}H_{14}O_4HCl$. Die Verbindung bildet kleine, platte, im durchfallenden Lichte gelb, im auffallenden Lichte roth erscheinende Prismen, welche in heifsem Methyl- und Aethylalkohol leicht, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln, sowie in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das aus seiner Lösung in verdünnter Salzsäure durch concentrirte Salzsäure in gelbrothen Nadeln abgeschiedene *Triresorcin*, $C_{18}H_{14}O_4 + 2^1/_2 H_2O$, bildet, aus kochen-

[1]) Ann. Chem. 289, 61—70.

dem Wasser umkrystallisirt, kleine, kurze, im durchfallenden Lichte gelb, im auffallenden Lichte bläulich dunkelroth erscheinende Prismen, die in heifsem Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Alkalien leicht, in anderen Lösungsmitteln aber nur schwer löslich sind. Bei 120 bis 130° verliert der Körper sein Krystallwasser, bei hoher Temperatur zersetzt er sich, ohne zu schmelzen. Baumwolle, Seide und Wolle werden durch Triresorcin gelb gefärbt. Mit concentrirten Säuren bildet das Triresorcin Salze. Das *bromwasserstoffsaure Triresorcin*, $(C_{18}H_{14}O_4)_4(HBr)_5$, kleine, platte Prismen, verleiht kaltem Wasser eine stark grüne Fluorescenz. Beim mehrstündigen Erhitzen des wasserfreien Triresorcins mit Essigsäureanhydrid auf 65° entsteht eine zwischen 260 und 270° unter Zersetzung schmelzende Acetylverbindung, das *Diacetyltriresorcin*, $C_{18}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$, welche, mit Alkohol und Natronlauge gekocht, in Triresorcin und Essigsäure zerfällt. Aus diesem Verhalten ergiebt sich für das Triresorcin die Constitutionsformel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4{<}^{OH}_{O} \\ C_6H_4{<}^{O}_{O} \\ C_6H_4{<}^{O}_{OH} \end{array}$$

Eine heifse Lösung von Triresorcin in Eisessig, mit Brom behandelt, giebt je nach den Versuchsbedingungen drei Bromsubstitutionsproducte: 1. bromwasserstoffsaures Monobromtriresorcin, $C_{18}H_{13}BrO_4 . HBr + H_2O$; 2. bromwasserstoffsaures Tetrabromtriresorcin, $(C_{18}H_{10}Br_4O_4)_2(HBr)_5$; 3. Heptabromtriresocin, $C_{18}H_7Br_7O_4 + 2H_2O$. *Bromwasserstoffsaures Monobromtriresorcin* besteht aus bräunlichen, metallglänzenden Schüppchen, die in kochendem Eisessig und Wasser schwer löslich sind, von letzterem jedoch zu Bromwasserstoffsäure und Monobromtriresorcin, $C_{18}H_{13}BrO_4$, zersetzt werden. Das *Monobromtriresorcin*, ein braunes, krystallinisches Pulver, löst sich wenig in kochendem Wasser, ertheilt demselben aber starke grüne Fluorescenz. In Alkalien ist es leicht löslich. *Bromwasserstoffsaures Tetrabromresorcin* wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Eisessig in reinem Zustande als ein dunkelbraunes, krystallinisches, metallglänzendes Pulver gewonnen. Es löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser, welchem es eine intensiv blauviolette Farbe ertheilt. Von den 5 Mol. Bromwasserstoff, welche die Verbindung enthält, sind 3 Mol. sehr lose gebunden und können durch kochendes Wasser abgespalten werden, die anderen 2 Mol. lassen sich durch Behandlung mit Alkalien, am besten mittelst Natriumbicarbonat, entfernen. Der aus der Natriumbicarbonatlösung durch Ansäuern

mit Salpetersäure erhaltene flockige Körper wurde in heifsem Eisessig gelöst und diese Lösung in viel kaltes Wasser eingetragen. Es entstand so das reine *Tetrabromtriresorcin*, $C_{18}H_{10}Br_4O_4$, als ein röthlicher, flockiger Körper, der nach dem Trocknen grünen Metallglanz zeigte und in Wasser fast unlöslich ist, demselben jedoch eine blauviolette Farbe ertheilt. In Alkohol, Alkali, Ammoniak und wässerigen Lösungen der Alkalicarbonate, sowie in Eisessig ist die Verbindung mit Purpurfarbe leicht löslich. — Das *Heptabromtriresorcin* bildet im lufttrockenen Zustande carmoisinrothe, bläulich schimmernde Brocken, die sich mit dunkelgelbrother Farbe in Aether, Chloroform, Alkohol und Eisessig, mit blauvioletter Farbe in Alkalien lösen und die Faser, besonders Seide, blauviolett färben. — Bei der Reaction, die zur Bildung des Triresorcins führt, bildet sich noch ein weiteres Condensationsproduct, das in der Mutterlauge gelöst bleibt und durch Wasser als rothbraunes Harz gefällt wird. Dasselbe löst sich leicht in Aether, Alkohol und Natronlauge und zeigt in verdünnten Lösungen intensiv grüne Fluorescenz. Dieser Körper besitzt sowohl die Eigenschaften des Acetfluoresceïns von Nencki und Sieber[1]), wie die des Tetraresorcins von Barth und Weidel[2]). *Se.*

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Hydrochinon und seinen Homologen. D. R.-P. Nr. 81068[3]). — Man läfst Persulfate auf Phenol bezw. dessen Homologe mit unbesetzter p-Stellung in alkalischer Lösung einwirken und spaltet die zunächst erhaltenen esterschwefelsauren Salze, die nicht isolirt zu werden brauchen, durch Erwärmen mit Säuren, z. B. Kohlensäure. Nach Abtrennen des unangegriffen gebliebenen Phenols durch Destillation mit Wasserdampf kocht man den Rückstand mit verdünnter Säure auf und isolirt das gebildete Oxyphenol mit Aether. Die Reaction verläuft bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 40°. Nach einem weiteren *Patent Nr. 81298*[4]) entstehen aus Phenolen mit besetzter p-Stellung ausnahmslos, bei sonst gleichem Verfahren, Brenzcatechinderivate. *Smdt.*

De Forcrand. Thermochemische Untersuchungen über das Orcin[5]). — Ueber diese Arbeit wurde bereits im vorigen Jahre[6]) aus anderer Quelle berichtet. *Fa.*

---

[1]) JB. f. 1881, S. 526 f. — [2]) JB. f. 1877, S. 562; f. 1878, S. 554. — [3]) Patentbl. 16, 422. — [4]) Daselbst, S. 480. — [5]) Ann. chim. phys. [7] 5, 275—288. — [6]) JB. f. 1894, S. 1388.

F. Kehrmann und M. Tikhvinsky. Nitrotoluhydrochinon[1]). — Die Mutterlaugen des von Brasch und Kehrmann[2]) hergestellten *Monoacetyldinitrotoluhydrochinons* enthalten ein *Monoacetylmononitrotoluhydrochinon*, das sich aus den Chloroformmutterlaugen der acetylirten Dinitroverbindung bisweilen in Nadeln abscheidet. Zur Reinigung wurde der Körper in möglichst wenig Alkohol gelöst, eine concentrirte wässerige Lösung von Natriumacetat in grofsem Ueberschufs zugesetzt und mit viel Wasser verdünnt, wobei der acetylirte Dinitrokörper als Natriumsalz in Lösung bleibt, der acetylirte Mononitrokörper aber fast rein ausfällt. Das *Monoacetylmononitrotoluhydrochinon* krystallisirt aus Ligroïn in hell citronengelben, glänzenden, langen Nadeln vom Schmelzp. 118 bis 120°, welche in Alkohol, Benzol, Chloroform u. s. w. löslich sind. Durch concentrirte Natronlauge wird die Acetylgruppe abgespalten unter Bildung von *Mononitrotoluhydrochinon*, welches der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung durch Aether entzogen und durch Umkrystallisiren aus siedendem Ligroin gereinigt wird. Es bildet glänzende, gelbrothe Nadeln vom Schmelzp. 122 bis 124°, löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich schwierig in Ligroin. Die Lösungen sind gelbroth gefärbt. Von Alkalien wird es mit intensiv blauvioletter Farbe aufgenommen. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, liefert das Mononitrotoluhydrochinon ein *Diacetylderivat*, welches aus Ligroin in farblosen Täfelchen krystallisirt und etwas unscharf bei 101 bis 104° schmilzt. *Sc.*

Ch. Moureu. Synthese des Methyleugenols. Constitution des Eugenols[3]). — Erhitzt man am Rückflufskühler 92 g Veratrol, den Dimethyläther des Brenzcatechins, mit 56 g Allyljodid bei Gegenwart von 0,5 bis 1,0 g Zinkstaub, so ist nach einer halben Stunde der Geruch nach Allyljodid verschwunden. Dagegen bemerkt man jetzt Methyljodid, das man bei 42 bis 48° abdestillirt und so davon 30 g gewinnt. Aus dem schwach mit Soda alkalisirten Rückstand wird mit Wasserdampf das überschüssige Veratrol und das Methyleugenol abgetrieben, während in der alkalischen Lösung Guajacol und Brenzcatechin verbleiben. Das neutrale Oel, das mit Wasserdampf überdestillirt war, wurde fractionirt. Bei 200 bis 210° geht das Veratrol über, während das Methyleugenol bei 245 bis 249° destillirt. Das synthetische Methyleugenol zeigt denselben Siedepunkt wie das natürliche und reagirt

[1]) Ber. 28, 1542—1543. — [2]) JB. f. 1889, S. 1632 ff. — [3]) Compt. rend. 121, 721—723.

ebenso wie dieses heftig mit Brom. Durch Oxydation mit Permanganat ging es in die Veratrumsäure vom Schmelzp. 179° über. Ebenso wie das natürliche Product liefert es beim Erhitzen mit alkoholischem Kali *Isomethyleugenol*, indem es in das höher siedende Propylenderivat übergeht. Der Siedepunkt steigt dabei um 14°. Bei der Oxydation des Isomethyleugenols mit Chromsäure und Schwefelsäure entstand neben Methylvanillin ebenfalls Veratrumsäure. Aus dieser Synthese geht mit Sicherheit hervor, daſs das *Methyleugenol* als Allylguajacol aufzufassen ist und ihm die Formel

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2-CH=CH_2\,(1)\\O.CH_3\,(3)\\OH\,(4)\end{cases}$$

zukommt. *Mr.*

Carl Hell und B. Portmann. Ueber Derivate des Isoeugenols [1]). — Bei der Bromirung von *Isoeugenol* [2]) mit 3 oder 2 Mol. Brom unter Vermeidung jeder Erwärmung und Ausschluſs jeder Spur von Feuchtigkeit entsteht *Monobromisoeugenoldibromid*, $C_6H_2Br(OCH_3)OHC_3H_5Br_2$. Der Schmelzpunkt des aus wenig Eisessig umkrystallisirten Productes liegt bei 138 bis 139°. Während aus dem Eugenol auch bei ungenügendem Bromzusatz immer nur das Dibromeugenoldibromid erhalten werden kann, läſst sich das Isoeugenol auch bei Gegenwart von überschüssigem Brom nur bis zu einem Monobromisoeugenoldibromid bromiren. Es läſst sich sogar bei dem Isoeugenol durch sehr vorsichtigen Zusatz von nur 1 Mol. Brom die Bromwasserstoffentwickelung ganz vermeiden und ein krystallisirtes *Dibromadditionsproduct* erhalten, das jedoch sehr veränderlich ist und nur aus Petroleumäther in weiſsen, sich sehr rasch violett färbenden Krystallen vom Schmelzp. 86 bis 87° erhalten werden kann. — Das nach Eykmann [3]) aus Methyleugenol und alkoholischem Kalihydrat hergestellte *Methylisoeugenol* läſst sich durch Einwirkung von tropfenweise zuzusetzendem Brom auf seine ätherische Lösung unter Kühlung mit kaltem Wasser leicht in *Isomethyleugenoldibromid*, $C_6H_3(OCH_3)_2C_3H_5Br_2$ [4]), (Schmelzp. 101°) überführen. Auf dieselbe Weise entsteht aus dem *Aethylisoeugenol* das *Aethylisoeugenoldibromid*, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)C_3H_5Br_2$, weiſse Krystalle vom Schmelzp. 101 bis 104°. Beide Dibromide sind in Aether, Petroleumäther, Alkohol und Eisessig leicht löslich. — Die in der Seitenkette angelagerten

---

[1]) Ber. 28, 2088—2093. — [2]) Hergestellt nach der Vorschrift von Tiemann, JB. f. 1891, S. 1390. — [3]) JB. f. 1890, S. 795. — [4]) JB. f. 1890, S. 1244 (Ciamician und Silber).

Bromatome können — im Gegensatze zu den Bromiden des Eugenols — bei dem Monobromisoeugenoldibromid und den Dibromiden der Isoeugenoläther durch Reduction mit Zinkstaub nicht entfernt werden. — Ein sehr charakteristisches Verhalten zeigen die Dibromide des Isoeugenols und seiner Aether gegen die Einwirkung von Natriumäthylalkoholat. Aus dem beim Kochen des *Aethylisoeugenoldibromids* in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Natriumäthylat erhaltenen Reactionsproducte scheidet sich nach dem Abdestilliren des Alkohols auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, das unter 16 mm Druck bei 177,5° unzersetzt destillirt, bei wiederholter Rectification einen acetalartigen Geruch annimmt und bei 20° das specifische Gewicht $d_{20} = 1,039$ hat. Die Zusammensetzung dieses Oeles entspricht der Formel $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5).CH:C(OC_2H_5).CH_3$. Es ist also durch das Natriumäthylat eines der Bromatome des Dibromids als Bromwasserstoff abgespalten, das andere durch Aethoxyl ersetzt worden. Wird dieses Oel, welches sich im verschlossenen Gefäfse auch bei Berührung mit Wasser unverändert aufbewahren läfst, in dünner Schicht der Luft ausgesetzt oder mit verdünnten Säuren zusammengebracht, so geht es in grofse, durchsichtige, tafelförmige Krystalle über, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 56 bis 57° schmelzen und ihrer Zusammensetzung nach der Formel $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5).CH:C(OH).CH_3$ entsprechen. Es findet somit bei der Umwandlung des Oeles in den festen Körper Abspaltung von Alkohol und Eintritt von Wasser statt. Ebenso lassen sich aus Natriumalkoholat und *Methylisoeugenoldibromid* ein unter 15 mm Druck bei 192 bis 193° siedendes Oel und aus diesem durch Zusammenbringen mit verdünnten Säuren grofse, gut ausgebildete Krystalle herstellen, welche sich leicht in Petroleumäther, Aether und Alkohol lösen und, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 58 bis 59° schmelzen. Die Zusammensetzung dieses Körpers, dessen Bildung unter starker Erwärmung erfolgt, entspricht der Formel $C_6H_3(OCH_3)_2CH:C(OH).CH_3$ [1]). Es finden somit bei vorstehenden Reactionen sehr eigenthümliche, bis jetzt noch nicht beobachtete, hydrolytische Vorgänge statt, bei denen die Verseifung von Aethern durch verdünnte Säuren sehr vollständig schon in der Kälte erfolgt. *Se.*

Carl Hell. Ueber Eugenolderivate [2]). — Der bereits durch

---

[1]) In der Originalabhandlung steht hier, wohl in Folge eines Schreibfehlers, die Formel $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CH:C(OH)CH_3$. — [2]) Ber. 28, 2082—2087.

v. Boyen[1]) beschriebene *Dibromeugenolmethyläther* bildet sich leicht, wenn *Dibromeugenol* in überschüssiger, wässeriger Natronlauge gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl mehrere Stunden lang erhitzt wird. Der nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls zu Boden sinkende ölförmige Methyläther wird mit Wasser gewaschen und erstarrt nach mehrstündigem Stehen in der Kälte zu einem krystallinischen Kuchen, der nach Entfernung der öligen Beimengungen aus Alkohol in fast weifsen, spiefsigen Krystallblättern vom Schmelzp. 29,5° krystallisirt. Der Dibromeugenolmethyläther ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht löslich. Läfst man zu einer Lösung dieser Verbindung (30 g) in absolutem Aether (50 g) langsam und unter guter Abkühlung Brom (5 ccm) tropfen und den Aether mittelst einer Wasserstrahlpumpe rasch verdunsten, so bildet sich *Dibromeugenolmethylätherdibromid*, $C_6HBr_2(OCH_3)_2C_3H_5Br_2$, welches aus Alkohol in weifsen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 65° krystallisirt und in Alkohol, Aether, Eisessig und Petroleumäther leicht löslich ist. — Beim langsamen Eintröpfeln von Brom (2 Mol.) in die abgekühlte ätherische Lösung von Methyleugenol (1 Mol.) bildet sich *Monobromeugenolmethylätherdibromid*, $C_6H_2Br(OCH_3)_2C_3H_5Br_2$, welches nach dem Verdunsten des Aethers bei möglichst niederer Temperatur als eine gelbe Krystallmasse zurückbleibt und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in weifsen, bei 77° schmelzenden Nadeln erhalten werden kann. Durch Einwirkung von Zinkstaub in alkoholischer Lösung lassen sich zwei Bromatome aus dieser Verbindung entfernen. Es entsteht so der *Monobromeugenolmethyläther*, $C_6H_2Br(OCH_3)_2C_3H_5$, ein farbloses, aromatisch riechendes, nicht krystallisirbares Oel, das unter 40 mm Druck unzersetzt destillirt. Weitere Versuche ergaben, dafs aus dem Eugenolmethyläther auch bei überschüssigem Brom nur das Dibromid eines Monobromsubstitutionsproductes erhalten werden kann, während aus dem freien Eugenol auch bei unzureichendem Bromzusatz fast ausschliefslich das Dibromeugenoldibromid entsteht. — Das *Tribromeugenoldibromid* stellte Hell zusammen mit E. Anwandter durch vierstündiges Erhitzen von Dibromeugenoldibromid mit 1 Mol. Brom im Rohr auf 100° dar. Die Verbindung konnte nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden, lieferte jedoch, mit überschüssigem Acetylchlorid erhitzt, ein *Acetylproduct*, welches sich aus Aether in schneeweifsen Krystallen vom Schmelzp. 137° abschied. — Die *Acetylverbindung* des *Tribromeugenols*,

[1]) JB. f. 1888, S. 1474.

$C_6Br_3.(OCH_3).(OC_2H_3O).C_3H_5$, krystallisirt ebenfalls. — Das von Anwandter dargestellte *Dibromäthyleugenol*, $CHBr_2(OCH_3)(OC_2H_5)(C_3H_5)$, ist ein hellgelbes, durchsichtiges, in Aether und Alkohol leicht lösliches Oel, das in der Winterkälte zu weifsen Krystallen vom Schmelzp. 20° erstarrt und sich mit 2 At. Brom leicht zu einem syrupförmigen, nicht krystallisirbaren Additionsproducte verbindet. — Das *Acetat des Dibrommethyleugenoldibromids*, $CHBr_2(OCH_3)_2C_3H_5Br(OCOCH_3)$, liefert, mit Chromsäure in Eisessig oxydirt, unter energischer Reaction als Hauptproduct einen festen, gelblichweifsen Körper, der sich aus Aether in verfilzten, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 122° ausscheidet und nach Untersuchungen von H. Gufsmann aus dem *Aldehyd der Dibromdimethylprotocatechusäure (Dibromveratrumaldehyd)*, $C_6HBr_2(OCH_3)_2COH$, besteht. *Se.*

Ch. Gafsmann und Eug. Krafft. Ueber Eugenolderivate[1]). — *Eugenolessigsäure*, $C_6H_3(CH_2-CH=CH_2)(OCH_3)_{[3]}(OCH_2COOH)_{[4]}$, bezw. ihr Natriumsalz, entsteht bei 20 stündigem Kochen von 65 g Eugenol mit 130 g 30,6 proc. Natronlauge und 37,5 g Monochloressigsäure. Die freie Säure scheidet sich auf Zusatz von 111 g 14 proc. Salzsäure zu dem Reactionsproducte als Krystallkuchen ab, sie ist mit Wasserdampf schwer flüchtig und krystallisirt aus warmem Wasser oder verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 75°. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich, sie löst sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln; ihre Salze werden durch Kohlensäure nicht zersetzt. Zur Darstellung der *Isoeugenolessigsäure*, $C_6H_3(CH=CH-CH_3)_{[1]}(OCH_3)_{[3]}(OCH_2COOH)$, wird Eugenolessigsäure (40 g) mit Kaliumhydroxyd (84 g) und Amylalkohol (122 g) 20 Stunden lang auf 145° erhitzt, der Amylalkohol mit Wasserdampf abdestillirt und die Isoeugenolessigsäure aus dem erkalteten Reactionsproducte bei 0 bis 5° durch eine Mischung von 200 g 30 proc. Salzsäure und 100 g Wasser abgeschieden. Die entstehende Krystallmasse krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen, bei 92 bis 94° schmelzenden Nadeln, welche in den gewöhnlichen organischen Flüssigkeiten löslich sind. Die Isoeugenolessigsäure läfst sich auch durch Lösen von Eugenolessigsäure (1 Thl.) in Kalilauge (2,5 Thle. Kalihydrat und 5 Thle. Wasser), halbstündiges Erwärmen des Verdampfungsrückstandes bei 200° und Eintragen der in Wasser gelösten Schmelze in 6 Thle. kalte Salzsäure gewinnen. Dieselbe Säure entsteht auch bei 15 stündigem Erwärmen von Isoeugenol (16 g)

[1]) Ber. 28, 1870—1872.

mit Monochloressigsäure (10 g) und 30,6 proc. Natronlauge (27 g) und Zersetzen des Productes mit 30 proc. Salzsäure (30 g). — Zur Herstellung der *Vanillinessigsäure*, $C_6H_3(COH)_{[1]}(OCH_3)_{[3]}(OCH_2COOH)_{[4]}$, werden 21,6 g Isoeugenolessigsäure in verdünnter Natronlauge (4 g Natriumhydroxyd auf 200 g Wasser) gelöst und eine Lösung von 21,1 g Kaliumpermanganat in Wasser (525 g) und 50 proc. Essigsäure (16 g) langsam zutropfen gelassen. Die nach dem Aufkochen vom Manganperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Thierkohle entfärbt, eingeengt und mit Salzsäure zersetzt, wobei sich die Vanillinessigsäure theilweise abscheidet. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in weifsen, bei 188 bis 190° schmelzenden Krystallen, welche von warmem Wasser, von Alkohol und den meisten anderen organischen Flüssigkeiten aufgenommen werden. Beim Erwärmen der Vanillinessigsäure (1 Thl.) mit Phosphorpentachlorid (2 Thln.) auf 130° und Eintragen des Productes in kochendes Wasser bilden sich *Vanillin* und daneben wahrscheinlich *Trichloressigsäure* und Kohlensäure.

Se.

A. Angeli und E. Rimini. Einwirkung der salpetrigen Säure auf Safrol[1]. — Das *α-Nitrosit des Safrols* läfst sich durch Einleiten von Salpetrigsäuregas in eine ätherische Safrollösung nur in kleinen Mengen darstellen. Zur Darstellung gröfserer Mengen eignet sich besser die von Wallach[2] angegebene Methode. Auf eine nicht zu concentrirte Lösung von Natriumnitrit giefst man eine Lösung von Safrol in Petroläther und fügt dann tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzu. Bald beginnt die Gasentwickelung, und an der Grenze der beiden Flüssigkeiten bildet sich ein Häutchen, das sich allmählich vermehrt. Wenn auf weiteren Säurezusatz kein Aufbrausen mehr erfolgt, wird die halbfeste, bräunliche Masse abfiltrirt und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. So erhält man das *α-Nitrosit* in Form eines weifsen Pulvers. Zur Ueberführung in das *β-Nitrosit* wird es mit Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Nach Vertreibung des Alkohols wird der Rückstand aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Anstatt durch concentrirte Salzsäure wurde das β-Nitrosit durch halbstündiges Kochen mit einem grofsen Ueberschufs von 20 proc. Schwefelsäure in das *Nitropiperylaceton*, $(CH_2O_2)C_6H_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}NO_2$, übergeführt, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 86° schmolz. 2 g dieses Körpers (1 Mol.), 0,7 g Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.)

---

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 188—213. — [2]) JB. f. 1887, S. 763.

und 0,5 g kohlensaures Natrium (1/2 Mol.) wurden in 20 ccm wässerigem Alkohol gelöst und mit 5 ccm 25 proc. Kalilauge etwa eine Stunde am Rückflufskühler gekocht. Nach Verdunstung des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Essigsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und im Vacuum getrocknet. Der so erhaltene Körper ist aufzufassen als *Homopiperonyloxaminsäure*, $(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-C(OH)=N(OH)$, denn er giebt bei halbstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) *Homopiperonylsäure* vom Schmelzp. 129°. Die Homopiperonyloxaminsäure ist unlöslich in Benzol, leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Aceton. Aus letzterem krystallisirt sie in kleinen, weifsen Nadeln, welche unter Gasentwickelung bei 166° schmelzen. Die Mutterlaugen geben beim Ausschütteln mit Aether Nitropiperylaceton, Homopiperonylsäure und Homopiperonyloxaminsäure. Aendert man die obige Reaction in der Weise ab, dafs auf 1 g Nitropiperylaceton 1/2 g kohlensaures Natrium, 1/2 g Hydroxylaminchlorhydrat und nur einige Tropfen Kalilauge verwendet werden, so wird aus dem Nitropiperylaceton das β-Nitrosit des Safrols regenerirt. Jedenfalls entsteht letzteres auch als Zwischenproduct bei der Darstellung der Homopiperonyloxaminsäure. Operirt man endlich bei der obigen Reaction in der Kälte und mit einem starken Ueberschufs von Hydroxylaminchlorhydrat und Kalilauge, so erhält man eine *Substanz* vom Schmelzp. 83°, deren Constitution noch nicht festgestellt ist. — Oxydirt man feingepulvertes *Nitropiperylaceton* (1 Mol.) mit übermangansaurem Kali (2 Mol. in Form einer 2 proc., durch einige Tropfen Kalilauge alkalisch gemachten Lösung), so entsteht *Homopiperonylsäure*, $(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-COOH$. — Destillirt man *Nitropiperonylaceton* mit überschüssiger Natriumnitritlösung im Wasserdampfstrom, so geht *Piperonylnitril*, $(CH_2O_2)C_6H_3-CN$, über, das einen sehr angenehmen Geruch und Geschmack zeigt und nach dem Umkrystalliren aus Alkohol bei 94° schmilzt. Löst man Nitropiperylaceton in Kalilauge und setzt gleichzeitig Natriumnitrit und Essigsäure zu, so beobachtet man eine schöne, violette Färbung. — Durch Bromiren des *Nitropiperylacetons* in Essigsäurelösung erhält man das *Monobrompiperylnitroaceton*, $(CH_2O_2)C_6H_2Br-CH_2-CO-CH_2-NO_2$. Es schmilzt bei 115°, ist löslich in heifsem Benzol, in kaltem Aceton und Essigäther und wird durch Kalilauge nicht verändert. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es unter Temperaturerhöhung vollständig verkohlt. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali liefert es die *Monobromhomopiperonylsäure*, $(CH_2O_2)C_6H_2Br-CH_2-COOH$, welche

aus Benzol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 190 bis 191° krystallisirt. Sie liefert bei weiterer Oxydation mit übermangansaurem Kali keine faſsbaren Producte, doch lieſs sich die Constitution des Monobrompiperylnitroacetons dadurch feststellen, daſs es, mit Natriumnitritlösung im Wasserdampfstrom destillirt, *Monobrompiperonylnitril*, $(CH_2O_2)C_6H_2Br-CN$, liefert. Letzteres schmilzt bei 106° und löst sich leicht in Benzol, Aceton und Essigäther. In Schwefelsäure ist es mit tief gelbbrauner Farbe löslich. Dieselbe Substanz entsteht beim Bromiren des *Piperonylnitrils*. — In Eisessiglösung mit Salpetersäure versetzt, wird das Nitropiperylaceton weiter nitrirt unter Bildung von *Nitropiperylnitroaceton*, $(CH_2O_2)C_6H_2(NO_2)-CH_2-CO-CH_2-NO_2$, welches, aus Aceton krystallisirt, bei 170° schmilzt. In Benzol ist es unlöslich, in einem Ueberschuſs von Essigäther löst es sich in der Wärme. In Ammoniak löst es sich mit gelber Farbe, durch Schwefelsäure wird es zuerst roth gefärbt, dann verkohlt. Kalilauge wird durch den Körper blau gefärbt, beim Verdünnen wird die Farbe violett, auf Zusatz von mehr Alkali wieder blau. Destillirt man die Flüssigkeit nunmehr im Wasserdampfstrom, so geht ein gelber Körper vom Schmelzp. 83° über, wahrscheinlich *Nitropiperylmethan*, $(CH_2O_2)C_6H_2(NO_2)-CH_3$. — Bei der Reduction (22 g Nitropiperylaceton werden in der Kälte allmählich zu einer Lösung von 60 g Zinnchlorür in 120 ccm Salzsäure und 170 ccm Alkohol zugefügt) liefert das Nitropiperylaceton das *Chlorhydrat des Dipiperylamidoacetons*, $(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-CO-NH_2.HCl$, welches aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, die sich bei 198° unter Gasentwickelung zersetzen. In Schwefelsäure lösen sie sich mit schmutziggrüner, in Salpetersäure mit hellgelber Farbe. Die wässerige Lösung reducirt Fehling'sche Lösung, wird durch Jodjodkalium, Tannin und Rhodankalium nicht gefällt. Dagegen giebt sie mit Phosphormolybdänsäure einen gelben, mit Kaliumwismuthjodür einen orangerothen Niederschlag. Das *Pikrat* des Piperylamidoacetons ist gelb und schmilzt bei 160° unter Gasentwickelung. Versetzt man eine wässerige Lösung des salzsauren Piperylamidoacetons mit Ammoniak, so fällt unter Wärmeentwickelung eine Substanz heraus, welche aus Petroläther in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 155 bis 156° krystallisirt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine violette, rasch in Braun übergehende Färbung. Die Zusammensetzung stimmt mit der Formel eines *p-Dihomopiperylpyrazins*,

$$(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-\overset{|}{C}-CH=N\ \overset{|}{N}-CH=\underset{|}{C}-CH_2-C_6H_3(CH_2O_2).$$

Fügt man zu einer mit Eis gekühlten wässerigen Lösung des salzsauren Piperylamidoacetons einen Ueberschufs von Natriumnitritlösung und einige Tropfen Essigsäure, extrahirt mit Aether und wäscht die Auszüge zur Entfernung der immer als Nebenproduct entstehenden *Homopiperonylsäure* mit Sodalösung, so hinterlassen sie beim Verdunsten das *Diazopiperylaceton*, $(CH_2O_2)C_6H_3-CH_2-CO-\overline{CH-N=N}$, in Form eines gelben Oeles, das durch Mineralsäuren unter starker Stickstoffentwickelung zersetzt wird. *Fa.*

A. Heffter. Zur Pharmakologie der Safrolgruppe [1]. — *Safrol* ist giftiger als alle bisher untersuchten ätherischen Oele. Die letale Dosis für Warmblüter (Kaninchen) ist 1 g pro Kilo. Bei Verfütterung an Hunde fand sich nur wenig Piperonylsäure im Harn; der gröfste Theil des Safrols wurde unverändert ausgeathmet. Dabei bewirkt es wie Phosphor eine fettige Entartung der Leber und Nieren (Katzen). — *Isosafrol* zeigt eine solche Wirkung nicht; der letale Ausgang tritt später ein als beim Safrol. Diese geringere Reactionsfähigkeit gegenüber dem Protoplasma beruht auf der Verschiedenheit der Seitenkette C_3H_5. — *Apiol* wirkt qualitativ dem Safrol sehr ähnlich, wird aber schwerer resorbirt und zeigt im Gegensatz zu jenem stark örtlich reizende Eigenschaften. — *Cubebin* wird kaum resorbirt und übt daher keinerlei Wirkung aus. *Wa.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 80315 [2]. — An Stelle der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure im Hauptpatent Nr. 71836 [3]) wird die aus derselben beim Verschmelzen mit Aetzalkalien zunächst entstehende $\alpha_1\alpha_4$-*Amidonaphtol*-α_2-*sulfosäure* oder ein Salz derselben mit Alkalien auf Temperaturen über 200° in offenen oder geschlossenen Gefäfsen erhitzt. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 80667 [4]. — Die Naphtalin-$\alpha_1\alpha_2$-disulfosäure [siehe D. R.-P. Nr. 70296 [5]] liefert nach dem D. R.-P. Nr. 70857 [6] beim Nitriren und darauf folgendem Reduciren eine Naphtylamindisulfosäure, die beim Behandeln mit salpetriger Säure und Zersetzen der gebildeten Diazoverbindung durch Kochen mit Säuren

---

[1]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 35, 342—374; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 121. — [2]) Patentbl. 16, 299. — [3]) Daselbst 14, 1176. — [4]) Daselbst 16, 354. — [5]) Daselbst 14, 294. — [6]) Daselbst, S. 1024.

oder Wasser in eine Sultonsulfosäure übergeht. Erhitzt man diese oder die aus ihr durch Alkali darstellbare Naphtoldisulfosäure mit Aetzalkalien auf 170 bis 180°, so wird eine Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt, und man gelangt zu der *$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.* *Smdt.*

Basler chemische Fabrik Bindschedler in Basel. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 81 938 [1]. — α_1-Oxy-β_1-naphtoë-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure wird mit 4 Thln. Aetzkali bei 230 bis 290° geschmolzen, nöthigenfalls unter Zusatz von Wasser. Aus den Lösungen der Salze der Säure wird nicht die freie *$\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure* ausgefällt, sondern ihr saures Salz. Mit Diazoverbindungen vereinigt sich die Säure in alkalischer Lösung zu Farbstoffen, die blauer färben als die entsprechenden Farbstoffe mit R-Salz. Nach einem weiteren D. R.-P. Nr. 83 965 [2] erhält man die Säure reiner, wenn man die beim Schmelzen intermediär entstehende $\alpha_1\beta_4$-Dioxy-β_1-naphtoë-α_2-sulfosäure mit verdünnten Alkalien unter Druck sechs bis acht Stunden auf 140 bis 160° erhitzt. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines Gemisches zweier Dioxynaphtalindisulfosäuren. D. R.-P. Nr. 79 054 [3]. — Durch Erhitzen von $\beta_1\beta_3$-Naphtalindisulfosäure mit Sulfirungsmitteln entsteht eine einheitliche Tetrasulfosäure, die nach dem D. R.-P. Nr. 40 893 [4], mit Alkalien verschmolzen, eine Mischung von zwei isomeren Dioxynaphtalindisulfosäuren liefert. Diese können durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumsalze getrennt werden. Die „Gelbsäure“ liefert mit Diazobenzolchlorid nur in alkalischer Lösung einen in saurer und alkalischer Lösung gelben, die „Rothsäure“ in alkalischer und essigsaurer Lösung einen sauer blaurothen, alkalisch violetten Farbstoff. *Smdt.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. — Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure. D. R.-P. Nr. 81 282 [5]. — Die nach dem D. R.-P. Nr. 40 571 [6] aus $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure durch Sulfirung erhaltene α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure nimmt beim weiteren Sulfiren eine Sulfogruppe in der β_1-Stellung auf. Die so erhaltene Naphtsultamdisulfosäure läfst sich durch Aetznatron unter geeigneten Bedingungen in *$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure* überführen. In saurer Lösung verwandelt sie sich schon in der Kälte und auch auf der

---

[1]) Patentbl. 16, 554. — [2]) Daselbst, S. 845. — [3]) Daselbst, S. 256. — [4]) Daselbst 8, 175. — [5]) Daselbst 16, 443. — [6]) Daselbst 8, 674.

Wollfaser selbst durch Chromate in einen intensiv schwarzen Farbstoff. *Smdt.*

K. Lagodzinski. Ueber 2, 3-Dioxyanthracen [1]). — Durch Behandlung des *Hystazarindimethyläthers* mit Zinkstaub und verdünntem Ammoniak entsteht fast quantitativ *2, 3-Dimethoxyanthracen.* Dasselbe läfst sich dem Reactionsproducte mittelst Alkohol entziehen, es krystallisirt aus hochsiedendem Ligroin in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 203 bis 204° und ähnelt in seinem Aussehen sehr dem Anthracen, es sublimirt bei langsamem Erhitzen und bildet mit Pikrinsäure ein leicht lösliches dunkelbraunes *Pikrat.* Bei längerem Aufbewahren seiner Lösungen polymerisirt es sich. Beim Erhitzen des 2, 3-Dimethoxyanthracens mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) werden die beiden Methoxylgruppen unter Bildung von *Dioxyanthracen* verseift. Das Dioxyanthracen löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol und Alkohol, sowie mit grünlichgelber Farbe in Alkalien und Ammoniak, ziemlich leicht in Ligroin; aus letzterem krystallisirt es in undeutlichen, sehr schwach gelb gefärbten Kryställchen. Beim Erhitzen bräunt es sich und verkohlt schliefslich, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit braunrother Farbe. Mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat erhitzt, liefert es ein *Diacetat*, welches sich aus Ligroin in kleinen, centrisch gruppirten, schwach gelb gefärbten Kryställchen ausscheidet. Dieselben schmelzen unscharf zwischen 155 und 160° und zeigen schwache Anthracenfluorescenz. Gegen Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid, kalte verdünnte Salpetersäure, kalte und warme verdünnte Chromsäure, ist das 2, 3-Dioxyanthracen sehr beständig. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird es zersetzt, durch alkalische Ferricyankaliumlösung in ein mifsfarbiges, unfafsbares Product verwandelt. Das 2, 3-Dioxyanthracen verhält sich somit gegen Oxydationsmittel wie ein Diphenol, nicht aber wie ein Hydrochinon, ein Umstand, der sehr wahrscheinlich auf das Fehlen von doppelten Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen in der Stellung 2*, 3*, zurückzuführen ist:



Das 2, 3-Anthrachinon ist demnach nicht existenzfähig. *Se.*

---

[1]) Ber. 28, 1533—1535.

Godeffroy. Zur Kenntnifs der Pyrogallussäure [1]). — Der Verfasser erhielt durch Mischen einer wässerigen Pyrogallollösung mit überschüssiger Aetzbarytlösung ein Salz von der Formel:

$$OH\,.\,C_6H_3{<}{}^{O}_{O}{>}Ba + 4\,H_2O,$$

welches sich in Form von langen, farblosen, büschelig vereinigten Nadeln abschied. Die Krystalle sind, auch im trockenen Zustande, aufserordentlich luftempfindlich. Sie werden schnell schwarz, zeigen dann jedoch eine gewisse Beständigkeit. Auch in der Krystallform tritt mit der Dunkelfärbung eine Veränderung nicht ein. In Wasser, Alkohol und Aether ist das Salz (Verfasser bezeichnet es als *Pyrogallolbaryum*) nicht löslich, leicht dagegen in verdünnten Säuren. Alkoholische Pyrogallollösung giebt mit Barytlösung dieselbe Verbindung mit nur 3 Mol. H_2O als weifsen, krystallinischen Niederschlag. — Angesichts der Schwierigkeiten, auf welche man bislang bei Herstellung krystallisirter Pyrogallolverbindungen mit Metallen stiefs, beansprucht der neue Körper besonderes Interesse. *Wa.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4\beta_2$-Trioxynaphtalin-β_3-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 78604 [2]). — Wenn man bei dem in der Patentschrift Nr. 67563 [3]) beschriebenen Verfahren die Temperatur der Schmelze über 250°, etwa auf 310 bis 320°, steigert, so wird die dabei zunächst entstehende *$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure* in eine *Trioxynaphtalinmonosulfosäure* verwandelt, ohne dafs eine Abspaltung von Sulfogruppen stattfindet. Die neutralen Salze derselben sind in Wasser sehr leicht löslich und diese Lösungen fluoresciren grünblau. Die Säure soll zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Trioxynaphtalinsulfosäure. D. R.-P. Nr. 80464 [4]). — Beim Verschmelzen von Naphtalintetrasulfosäure (1 Thl.) oder Naphtoltri- und Dioxynaphtalindisulfosäuren mit Kali (2 Thln.) bei 280° entsteht in allen Fällen *Trioxynaphtalinmonosulfosäure.* Das Kalisalz derselben fällt aus der mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung in derben Nadeln aus; die neutralen Salze lösen sich in Wasser mit rother Farbe und schwach blauer Fluorescenz. Die Lösung der sauren Salze in Wasser geben mit Chlorkalk eine weingelbe, beim Ueberschufs

---

[1]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. **33**, 377—380; Pharm. Zeitg. **40**, 390. — [2]) Patentbl. **16**, 3. — [3]) Daselbst **14**, 434. — [4]) Daselbst **16**, 332.

des letzteren verschwindende, mit Eisenchlorid eine braune Färbung. *Smdt.*

G. B. Negri. Krystallographische Untersuchung vier neuer organischer Verbindungen [1]). — 1. *Diisonitrosoisapiol*,

$$\begin{array}{l}(CH_2O_2)(OCH_3)_2.C_6H.C\text{——}C.CH_3\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad N.OH\ N.OH.\end{array}$$

Dargestellt von Angeli und Bartolotti [2]). Monosymmetrisches System. $a:b:c = 0{,}8887:1:0{,}5258$; $\beta = 83^0\ 56'$. Nach {001} tafelige und nach [100] verlängerte Krystalle mit nur polyëdrischen Flächen. {221} mit schmalen Flächen. Zwillinge nach {001}. — Vollkommene Spaltbarkeit nach {001}. — 2. *Diisonitrosobromoisapioldioxim*,

$$\begin{array}{l}(CH_2O_2)(OCH_3)_2.CBrC\text{——}C.CH_3\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad NOH\ NOH.\end{array}$$

Dargestellt von Angeli und Bartolotti [2]). $a:b:c = 1{,}2685:1:1{,}4685$; $\alpha = 98^0\ 23'$, $\beta = 119^0\ 0^1/_2{}'$, $\gamma = 70^0\ 58'$. — Kleine, farblose Krystalle des asymmetrischen Systems. Prismatisch nach [001] und tafelig nach {110}. Flächen sämmtlich polyëdrisch. — Spaltbarkeit nicht beobachtet. — 3. *Säure*,

$$\begin{array}{l}CH_3C\text{——}C.COOH\\ \quad\ \ \| \qquad \| \\ \quad\ \ NO\ \ NO.\end{array}$$

Dargestellt von Angeli [3]). Monosymmetrisches Krystallsystem. $a:b:c = 1{,}7392:1:0{,}6207$; $\beta = 87^0\ 1'$. Die kleinen, farblosen, durchsichtigen Krystalle sind kurz nach der Entnahme aus der Mutterlauge gut spiegelnd, werden aber in kurzem matt. Sie sind tafelig nach {100} und verlängert nach [001]. Aus Wasser gewonnen, haben sie Schmelzp. 62° C. — 4. *Dibenzoylazoxazol*,

$$\begin{array}{l}C_6H_5.CO.C\text{——}C.CO.C_6H_5.\\ \qquad\qquad\ \ \| \qquad \| \\ \qquad\qquad\ \ N \qquad N \\ \qquad\qquad\quad \diagdown O \diagup\end{array}$$

Dargestellt von Angeli. Krystalle aus Alkohol schmelzen bei 118° C. Sie sind sehr klein, rhombisch und verlängert nach [001]; zeigen meist parallele Verwachsungen. Flächen sind eben und spiegelnd. — $a:b:c = 0{,}8218:1:1{,}3104$. *Wa.*

Adolf Renard. I. Ueber das Ozobenzol [4]). II. Ueber das Ozotoluol [5]). — Der Verfasser hat seine früheren [6]) Angaben über

[1]) Rivista d. Min. e Crist. ital. **13**, 89; Ref.: Zeitschr. Kryst. **25**, 403—405. — [2]) Gazz. chim. ital. **22**, 493; JB. f. 1892, S. 1396. — [3]) Gazz. chim. ital. **23**, 32; JB. f. 1893, S. 1216 ff. u. 1499. — [4]) Compt. rend. **120**, 1177—1179. — [5]) Daselbst **121**, 651—652. — [6]) Daselbst **76**, 572.

die Existenz des *Ozobenzols*, des Einwirkungsproductes von Ozon auf Benzol, mit folgendem Ergebnifs nachgeprüft: Diese Verbindung bildet sich beim Durchleiten eines trockenen Ozonstromes durch *reinstes* Benzol. Der Kohlenwasserstoff ist nach 10 bis 12 Stunden (Temperatur unter + 10°) in eine durchsichtige, gelatinöse Masse verwandelt, die sich beim Entfernen des überschüssigen Benzols in ein amorphes, weifses Pulver verwandelt. Die Substanz explodirt heftig bei raschem Erhitzen auf ca. 50°, ebenso durch Reibung oder Stofs, oder durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, Ammoniak oder Kalilauge. Mit Wasser zersetzt sie sich langsam unter Bildung von Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure und geringen Mengen einer syrupösen, nicht näher untersuchten Säure. Zur Analyse wurde die Substanz mit einer gewogenen Menge Wasser zersetzt, die entwickelte Kohlensäure gasanalytisch bestimmt und die resultirende, die übrigen Zersetzungsproducte enthaltende Lösung der Elementaranalyse unterworfen. So ergab sich die Formel $C_6H_6O_6$. Eine analoge Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_8O_6$ erhielt der Verfasser aus Toluol und Ozon bei ca. 0°. Das *Ozotoluol* ist etwas weniger explosiv als das Ozobenzol, dem es sonst im Verhalten völlig gleicht. Bei der Zersetzung mit Wasser liefert es neben Kohlensäure und Ameisensäure auch Benzoësäure. Auch auf o-Xylol wirkt Ozon in analoger Weise ein. Bemerkenswerth ist, dafs minimale Verunreinigungen der Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Spuren von Thiophen, vom Ozon zuerst angegriffen werden unter Bildung brauner, harziger Producte, die die Gewinnung der reinen Ozonverbindungen sehr erschweren.

Dd.

Alkohole.

Otto Fischer und Gustav Fischer. Ueber p-Aminobenzylalkohol[1]). — Zur Darstellung dieses einfachsten p-Aminocarbinols werden zweckmäfsig 10 Thle. p-Nitrobenzylalkohol mit 40 Thln. Zinkstaub in Gegenwart von 4 Thln. Chlorcalcium und 200 Thln. Wasser bei Siedetemperatur reducirt. Der leicht wasserlösliche *Aminoalkohol* (Schmelzp. 65°) scheidet sich nach dem Einengen der Lösung krystallinisch ab. Seine *Benzylidenverbindung* schmilzt bei 67 bis 68°, die *Salicylaldehydverbindung* bei 199°, die *Monobenzoylverbindung* bei 150 bis 151°. Säuren führen ihn leicht in schwer lösliche, noch nicht näher untersuchte Condensationsproducte

---

[1]) Ber. 28, 879—881.

über. Bemerkenswerth ist ferner seine grofse Neigung, durch Schwefelwasserstoff in *Di-p-Aminobenzylsulfid*, $(NH_2C_6H_4CH_2)_2S$, übergeführt zu werden. Letztere Substanz, deren Schmelzpunkt bei 104 bis 105° liegt, ist von den Verfassern früher [1]) irrthümlich als p-Aminobenzylalkohol angesprochen worden. *Dd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von p-Amidobenzylalkohol. D. R.-P. Nr. 83544 [2]). — *p-Amidobenzylalkohol* kann nicht, wie früher angegeben wurde [3]), durch Reduction des p-Nitrobenzylalkohols mit Zinn und Salzsäure und darauf folgende Behandlung mit Schwefelwasserstoff, sondern nur durch Reduction in neutraler oder alkalischer Lösung, z. B. mittelst Eisenoxydulhydrat oder Zinkstaub und Salzlösungen, erhalten werden. In saurer Lösung entstehen Polymerisationsproducte, die mit Alkalien oder Acetat abgeschieden werden können. Der Alkohol schmilzt bei 65° und liefert mit aromatischen Aminen leicht Diphenylmethanderivate. *Smdt.*

J. Mauthner und W. Suida. Zur Kenntnifs des Cholesterins [4]). — Eine experimentelle Nachprüfung der verschiedenen in der Literatur enthaltenen Angaben über die *Cholesterilene*, die aus dem Cholesterin durch Wasserentziehung entstehenden Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_{27}H_{42}$, ergab, dafs eine einigermafsen glatte Abspaltung von Wasser aus dem Cholesterin nach den beschriebenen Verfahren nicht zu erzielen ist. Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes $C_{27}H_{42}$ aus dem Cholesterin eignet sich die Erhitzung des letzteren mit entwässertem Kupfersulfat auf 200°. Man erhält den Kohlenwasserstoff in langen, bei 79 bis 80° schmelzenden Nadeln; er addirt in Chloroformlösung 2 At. Brom, es gelang indefs nicht, das *Dibromid* in krystallisirter Form aus dem harzigen Reactionsproduct abzuscheiden. Während der Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{42}$ das Hauptproduct (60 bis 70 Proc.) der Umsetzung des Cholesterins mit Kupfersulfat ist, bildet sich daneben in geringer Menge der gegen 188 bis 195° unscharf schmelzende *Cholesteryläther* $(C_{27}H_{43})_2O$, der durch ein in Nadeln krystallisirendes Tetrabromid (Schmelzp. 165°) charakterisirt ist. Er entsteht auch bei der Destillation des Cholesterylchlorids mit Zinkoxyd oder Zinkstaub. Complicirter ist die Reaction, die sich bei der Destillation dieses Chlorides für sich abspielt: neben beträchtlichen Mengen von Harz bilden sich niedrig siedende

[1]) Ber. 24, 724; JB. f. 1891, S. 894. — [2]) Patentbl. 16, 808. — [3]) Ber. 24, 723; JB. f. 1891, S. 894. — [4]) Wien. Akad. Ber. 104, 817—837; vgl. die Referate über frühere Arbeiten im JB. f. 1894, S. 1403 ff.

Kohlenwasserstoffe (Siedep. 110 bis 130°, Octan und Octylen?) und als Hauptproduct ein gegen 355 bis 370° siedendes Kohlenwasserstoffgemisch der Zusammensetzung $C_{19}H_{28}$. Auch die Umsetzung des Cholesterylchlorids mit alkoholischer Silbernitratlösung gab ein Gemisch von chlorfreien, stickstoffhaltigen Producten, deren Zerlegung und Reinigung nicht gelang. *Dd.*

W. G. Ruppel. Ueber die Vernix caseosa [1]). — Von chemischem Interesse ist aus der vorliegenden Untersuchung des Hautsecrets Neugeborener nur der Nachweis des *Cholesterins* und *Isocholesterins*, die sich in dem Secret an Fettsäuren gebunden finden. Beide Alkohole sind bekanntlich auch ein wesentlicher Bestandtheil verschiedener animalischer Hautsecrete, z. B. des Wollschweifses der Schafe u. a. m. *Dd.*

E. Gérard. Ueber die Cholesterine der Kryptogamen [2]). — Nach früheren [3]) Untersuchungen des Verfassers enthalten gewisse Familien der Kryptogamen cholesterinartige Substanzen, die die gemeinsamen Merkmale des von Tanret beschriebenen *Ergosterins* aufweisen. Derartige Substanzen lassen sich aus Bierhefe, Schimmelpilzculturen und ähnlichen Pilzarten durch Erschöpfen mit Alkohol und Aether gewinnen und nach mühsamer Abtrennung der Fette und anderer Substanzen schliefslich rein erhalten. Sie weisen folgende, dem thierischen Cholesterin nicht zukommende Farbenreactionen auf: 1. Rothfärbung mit concentrirter Schwefelsäure, Wasserzusatz liefert eine grüne Fällung. 2. Rothfärbung beim Versetzen ihrer Lösung in Kohlenstofftetrachlorid mit schwefliger Säure vom spec. Gew. 1,76. *Dd.*

A. Rosenstiehl. Oxydationsproducte des Tetramethyldiamidobenzhydrols [4]). — Erhitzt man eine schwefelsaure Lösung des Benzhydrols auf 125°, so werden unter Entwickelung von schwefliger Säure 66 Proc. der theoretischen Menge an *Tetramethyldiamidobenzophenon* erhalten:

$$\frac{(CH_3)_2NC_6H_4}{(CH_3)_2NC_6H_4}>CHOH = H_2 + \frac{(CH_3)_2NC_6H_4}{(CH_3)_2NC_6H_4}>CO.$$

Die Oxydation des Benzhydrols mit Bleisuperoxyd und einem Gemisch von Salzsäure (2 Mol.) und Essigsäure führt dagegen unter Kohlensäureabspaltung zu dem *Tetramethylbenzidin*:

$$\frac{(CH_3)_2NC_6H_4}{(CH_3)_2NC_6H_4}>CHOH + O_2 = CO_2 + H_2O + \begin{array}{l}C_6H_4N(CH_3)_2\\ | \\ C_6H_4N(CH_3)_2.\end{array}$$ *Dd.*

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 21, 122—133. — [2]) Compt. rend. 121, 723—726; J. Pharm. Chim. [6] 1, 601—608. — [3]) Compt. rend. 94, 1544. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 13, 273—275.

A. Rosenstiehl. Ueber die Unbeständigkeit des Tetramethyldiamidobenzhydrols [1]). — Wird das salzsaure Salz des Benzhydrols in wässeriger Lösung sich selbst überlassen, so ist es nach kurzer Zeit im Sinne folgender Gleichung im *Dimethylamidobenzaldehyd* und die *Leukobase des Krystallvioletts* umgewandelt:

$$2\,[C_6H_4N(CH_3)_2]_2{-}CHCl = (CH_3)_2NC_6H_4C{\lesssim}^{O}_{H} + [(CH_3)_2NC_6H_4]_3{-}CH + 2\,HCl.$$

p-Dimethylamidobenzaldehyd

Die Reaction verläuft nahezu quantitativ. *Dd.*

Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Säurederivaten von m-Amidoalkyldiamidobenzhydrolen. D. R.-P. Nr. 79250 [2]). — Man führt alkylirte Diamidodiphenylmethane in ihre Mononitroverbindung über, reducirt diese und stellt aus den so erhaltenen Amidoalkyldiamidodiphenylmethanen durch Behandlung mit Säureanhydriden die Säurederivate dar. Letztere geben bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd oder analog wirkenden Stoffen die gewünschten Hydrole. Das *o-Mononitroderivat des Tetramethyldiamidodiphenylmethans* stellt breite, rothe Spiefse (Schmelzp. 95°) dar, die *Amidoverbindung* schmilzt bei 96°, das *Acetylderivat* bei 162°, die *Benzoylverbindung* bei 156 bis 157°. *Smdt.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_1$-Diamido-$\alpha_2\alpha_2$-dinaphtylmethan-$\beta_2\beta_2$-disulfosäure. D. R.-P. Nr. 84379 [3]). — α_1-Naphtylamin-β_1-sulfosäure liefert bei der Condensation mit Formaldehyd glatt *$\alpha_1\alpha_1$-Diamido-$\alpha_2\alpha_2$-dinaphtylmethan-$\beta_2\beta_2$-disulfosäure.* Versetzt man das Natriumsalz der letzteren mit Natriumnitrit und Salzsäure, so findet Diazotirung und gleichzeitige Oxydation zu Hydrol statt; die wässerige Lösung färbt sich dabei prachtvoll grün. Die Säure soll zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden. In kaltem Wasser ist sie gar nicht, in siedendem sehr schwer, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz löslich. *Smdt.*

Sandoz u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von Leukobasen der Triphenyl- bezw. Diphenylmethanreihe aus Auramin. D. R.-P. Nr. 81677 [4]). — Leukauramin bildet mit Phenolen und Phenolcarbonsäuren nach dem Verfahren des Patentes Nr. 64270 [5]) Oxyleukobasen bezw. deren Carbonsäuren, die durch Oxydation werthvolle Farbstoffe liefern. Die so gewonnenen Leukobasen

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 275—277. — [2]) Patentbl. 16, 150. — [3]) Daselbst, S. 896. — [4]) Daselbst, S. 518. — [5]) Daselbst 13, 907.

lösen sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, sowie in 40 proc. Essigsäure; es sind weifse Niederschläge, die sich an der Luft rasch blau bis violett färben. Aus Benzol, Ligroin können sie rein, zum Theil krystallisirt, erhalten werden. *Smdt.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung gelber bis brauner phosphinähnlicher Farbstoffe aus substituirten Auraminen. D. R.-P. Nr. 82 989 [1]. — Die Chlorhydrate der m-Amidophenyl- bezw. m-Amidotolylauramine werden für sich oder mit freiem oder salzsaurem m-Phenylen-(m-Toluylen-)diamin mit oder ohne Zuhülfenahme eines Condensationsmittels auf 170 bis 210° erhitzt. Die so erhaltenen Farbstoffe lösen sich in Wasser mit braungelber Farbe und werden beim Kochen ihrer angesäuerten Lösungen nicht zersetzt. Sie färben tannirte Baumwolle und Leder bräunlichgelb. Die oben genannten Auramine färben tannirte Baumwolle lebhaft orangegelb; beim Erhitzen ihrer sauren Lösung zerfallen sie in Keton und m-Diamin. *Smdt.*

Hg. Frey. Neue Bildungsweisen und Darstellungsmethoden von Triphenylcarbinol [2]. — Versucht man nascentes Kohlenoxydgas, wie es bei der Zerlegung von Diäthyloxalester mit metallischem Natrium auftritt, an organische Radicale anzulagern, indem man z. B. die Reaction in Gegenwart von Brombenzol sich abspielen läfst, so wird statt des erwarteten Benzophenons *Triphenylcarbinol* erhalten. Seine Entstehung dürfte durch die folgenden Gleichungen zu interpretiren sein:

$$\text{I. } C_2O_4(C_2H_5)_2 + C_6H_5Br + Na + H = \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5COH} + (C_2H_5)_2CO_3 + NaBr.$$

$$\text{II. } C_6H_5.COH + 2\,C_6H_5Br + 2\,Na = (C_6H_5)_3C(OH) + 2\,NaBr.$$

Der bei der Reaction neben Kohlenoxydgas auftretende freie Wasserstoff entstammt anderweitigen Zersetzungsvorgängen. Im Einklang mit dieser Auffassung, wonach Benzaldehyd als Zwischenproduct auftritt, steht es, dafs die Carbinolverbindung bedeutend glatter verläuft, wenn direct Benzaldehyd und Brombenzol in Gegenwart von Natrium zur Reaction gebracht wird. Auch Benzophenon, Brombenzol und Natrium wirken in ätherischer Lösung glatt unter Bildung von Triphenylcarbinol auf einander ein. Weniger günstige Ergebnisse hatte der Versuch, diese Reaction auf die Fettreihe zu übertragen: Aceton, Jodmethyl und Natrium lieferten nur geringe Mengen des Trimethylcarbinols. *Dd.*

---

[1] Patentbl. 16, 716. — [2] Ber. 28, 2514—2521.

A. Haller und Ph. Th. Müller. Studie über die Siedepunktserhöhung wässeriger Triphenylmethanfarbstofflösungen[1]). — Die Verfasser versuchen durch die Methode der Siedepunktserhöhung einen experimentellen Entscheid zwischen den für die Triphenylmethanfarbstoffe in Betracht kommenden Formeln

I.		II.
$C \begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4{=}NH_2Cl \end{cases}$	und	$ClC \begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{cases}$
E. und O. Fischer bezw. R. Nietzki		Rosenstiehl

zu erbringen. Nach Formel I liegen in den Farbstoffen Ammoniumsalze vor, deren weitgehende elektrolytische Dissociation einen beträchtlich gröfseren Werth für die Siedepunktserhöhung bedingen würde, als sie auf Grund der Carbinolchloridformulirung II zu erwarten wäre. Die Versuche, mit Krystallviolett, p-Fuchsin und Rhodamin durchgeführt, ergaben Siedepunktserhöhungen, die nur wenig höher liegen als die nach Formel II berechneten. Danach würde eine Ionenspaltung dieser Farbstoffsalze in irgend erheblicherem Betrage nicht stattfinden. Vgl. hiergegen das nachstehende Referat. *Dd.*

A. Miolati. Ueber die Constitution der Fuchsine[2]). — Die ebullioskopischen und Leitfähigkeitsbestimmungen des Fuchsins (salzsaures Salz) und einiger verwandter Farbstoffe stehen in directem Gegensatz zu den Angaben A. Haller's und Ph. Th. Müller's (vgl. das vorstehende Referat). Sie beweisen unzweideutig, dafs diese Farbstoffe in wässerigen Lösungen sehr weitgehend — nach Art der Ammoniumsalze — elektrolytisch dissociirt sind, ein Ergebnifs, mit dem die „Carbinolchlorid"-Formulirung der Fuchsinfarbstoffe (Rosenstiehl) nicht zu vereinbaren ist. Jede Constitutionsformel dieser Verbindungen mufs *„vor Allem ausdrücken, dafs die Fuchsine Salze sind"*, so dafs sich als nothwendige Consequenz der Versuche des Verfassers für die Fuchsine eine *Ammoniumsalzformulirung* (E. u. O. Fischer, Nietzki) ergiebt. Auch andere physikalische Daten weisen hierauf hin, z. B. die Gleichheit des Absorptionsspectrums der Salze des Fuchsins mit den verschiedensten Säuren (Ostwald). *Dd.*

M. Tortelli. Zur Constitution der Fuchsine[3]). — Die Untersuchung des Verfassers enthält eine Weiterführung der vorstehend

---

[1]) Compt. rend. 120, 410—413. — [2]) Gazz. chim. ital. 25, II, 217—232; Ber. 28, 1696—1701. — [3]) Gazz. chim. ital. 25, II, 233—248; Ber. 28, 1702—1707.

referirten Arbeit von Miolati nach folgenden zwei Richtungen: 1. Die Fuchsinsalze verhalten sich chemischen Reagentien gegenüber wie echte Salze, d. h. sie geben die typischen Reactionen der Ionen Cl', J', SO_4'' u. s. w. 2. Aus p-Fuchsin und Quecksilberchlorid bezw. Quecksilbercyanid und Blausäure erhält man die folgende Reihe von Doppelsalzen (R = Radical des p-Fuchsins): $RClHgCl_2$, $R(CN)HgCl_2$, $RClHg(CN)_2$, $R(CN)Hg(CN)_2$. Alle diese Salze besitzen ähnliche Eigenschaften, sowohl in festem Zustand wie in Lösungen, Eigenschaften, welche denen der einfachen p-Rosanilinsalze entsprechen. Diese Ergebnisse sprechen ebenfalls unzweideutig für die Auffassung der Rosanilinsalze als echter Ammoniumsalze. *Dd.*

Lothar Meyer. Constitution der Fuchsine[1]). — Der Verfasser berichtet in dieser vorläufigen Mittheilung über die photometrische Untersuchung salzsaurer Fuchsinlösungen. Geht man von einer stark salzsauren Lösung aus, die die bekannte gelbrothe Färbung der mehrsäurigen Fuchsinsalze zeigt, so beobachtet man bei zunehmender Verdünnung zunächst einen starken Rückgang der Farbe; erst bei weiterer Verdünnung tritt dann die eigentliche Fuchsinfarbe auf. Diese drei Zustände der Lösung sind nach Ansicht des Verfassers durch die Anwesenheit folgender drei Verbindungen im Schofs der Lösung gegeben: 1. Saures Salz, bei Ueberschufs von Salzsäure; $(HClR)_3{\equiv}CCl$ gelbroth. 2. Farblose Verbindung, bei Gegenwart von weniger Salzsäure; $(HClR)_3{\equiv}C(OH)$ farblos. 3. Fuchsinsalz, bei Gegenwart von sehr wenig Salzsäure; $R_3{\equiv}CCl$ roth. Weitere Versuche zur Prüfung dieser Anschauung werden in Aussicht gestellt. *Dd.*

Hugo Weil. Die Constitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe. I[2]). — Der Verfasser befürwortet für die Fuchsinbasen die nachfolgende Formulirung, die eine Vereinigung der Carbinol- und der Ammoniumhydroxydformel darstellt:

$$C{<}^{(C_6H_4NH_2)_2}_{C_6H_4NH_3\cdot}\quad \text{(C und } NH_3 \text{ durch O verbrückt)}$$

Zur Stütze dieser Auffassung dienen die folgenden Beobachtungen: 1. p-Nitrobenzaldehyd vereinigt sich mit der Fuchsinbase unter Wasseraustritt zu einer *Dinitrobenzylidenverbindung* $C_{34}H_{27}N_5O_5$ (Schmelzp. 235°). Eine Amidogruppe verhält sich also anders als die beiden übrigen. 2. Das brückenartig gebundene Sauerstoff-

[1]) Ber. 28, 519—522. — [2]) Daselbst, S. 205—215.

atom läſst sich durch den Hydroxylaminrest oder Phenylhydrazinrest ersetzen. Aus der Malachitgrünbase wurde ein *Oxim*, $C_{23}H_{27}N_3O$ (Zersetzungsp. 168°) und ein *Phenylhydrazon*, $C_{29}H_{32}N_4$ (Zersetzungsp. 167°), erhalten. 3. Beim Erhitzen auf 200° erfährt die Malachitgrünbase Spaltung in Formaldehyd und die *trimethylirte Leukobase*, $C_{22}H_{24}N_2$ (?) (Schmelzp. 155 bis 156°); eine Reaction, die der Verfasser folgendermaſsen interpretirt:

$$\underbrace{C \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4NH(CH_3)_2 \end{cases}}_{O\text{ (an C und N gebunden)}} = CH_2O + CH \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4NHCH_3. \end{cases}$$

Dd.

G. von Georgiewics. Zur Constitution der gefärbten Rosanilinbasen [1]). — Die Beobachtung, daſs aus den Fuchsinsalzen durch Natronlauge zunächst eine unbeständige, gefärbte Base abgeschieden wird, ist zuerst vom Verfasser in den Mitth. des k. k. Technolog. Gew.-Mus. 1894, S. 205 bis 220 mitgetheilt worden. Nach den vorliegenden ausführlicheren Angaben erhält man die *gefärbte Fuchsinbase* beim Fällen einer kalten Fuchsinlösung mit Natronlauge als amorphe, fuchsinrothe, flockige Masse. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{19}H_{19}N_3O$, ihr Farbvermögen, durch quantitative Ausfärbungen auf Seide ermittelt, entspricht dem der den Fuchsinsalzen zu Grunde liegenden Base. Der Verfasser spricht diese gefärbte Fuchsinbase, die sich leicht weiter verändert, als *Rosanilinammoniumhydroxyd* an. Durch längeres Behandeln mit heiſsem Wasser geht sie anscheinend in ein wasserstoffärmeres *Product* $C_{19}H_{17}N_3O$ über, das beständiger und schwerer wasserlöslich ist als die Ammoniumbase und als *Imidoxydbase* aufgefaſst wird:

$$\underbrace{C \begin{cases} (C_6H_4NH_2)_2 \\ C_6H_4NH. \end{cases}}_{O\text{ (an C und N gebunden)}}$$

Es würde hiernach die Fuchsinbase in drei chemisch und physikalisch wesentlich verschiedenen Formen existiren: 1. als farblose Carbinolbase, Pseudobase; 2. als wahre Ammoniumbase, rothgefärbt; 3. als wasserstoffärmere Imidoxydbase, dunkelroth gefärbt. *Dd.*

Karl Zulkowski. Zur Chemie des Corallins und Fuchsins [2]). — Bei der Darstellung des *Corallins* aus kresolfreiem Phenol und Oxalsäure in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure beobachtete der Verfasser das gleichzeitige Auftreten der folgenden

[1]) Wien. Akad. Ber. 104, 808—817. — [2]) Monatsh. Chem. 16, 358—403; Wien. Akad. Ber. 104, 393—438.

Nebenproducte: 1. einen *Farbstoff von der Zusammensetzung* $C_{20}H_{16}O_4$; er wird aus seiner alkalischen Lösung durch Kohlendioxyd langsamer als Corallin gefällt und läfst sich durch wiederholte fractionirte Fällung von letzterem trennen. Er bildet, mit Essigsäure abgeschieden, ein zinnoberrothes Pulver und liefert einen in keilförmigen Krystallen sich abscheidenden *Leukokörper von der Zusammensetzung* $C_{20}H_{18}O_4$; 2. einen gelben, nicht krystallisirbaren Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{22}H_{16}O_5$, der aus seiner alkalischen Lösung durch Salzsäure niedergeschlagen wird; 3. ein farbloses, durch überschüssige Salzsäure aus der alkalischen Lösung fällbares, als *α-Aurinoxyd* bezeichnetes Product von der Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_4 + 2H_2O$. Letzteres bildet, durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, Tafeln und wird durch Essigsäureanhydrid in ein warzenförmig krystallisirendes *Diacetat* verwandelt; 4. eine schwierig krystallisirende isomere farblose Substanz $C_{19}H_{14}O_4$, das *β-Aurinoxyd*, die ebenfalls ein krystallisirtes *Diacetat* liefert. Die Beziehungen dieser verschiedenen Substanzen zum Corallin konnten nicht aufgeklärt werden. Noch complicirter gestaltet sich der Reactionsverlauf bei der Verwendung von kresolhaltigem Phenol. Es konnten aufser den genannten Substanzen folgende Verbindungen isolirt werden: $C_{24}H_{20}O_4$ (*Rosol*), $C_{22}H_{18}O_4$, $C_{20}H_{16}O_4$, $C_{20}H_{10}O_6$, die der Verfasser als *Rosolgruppe* zusammenfafst. Ein unerwartetes Resultat ergab nach den Versuchen des Verfassers auch die Diazotirung des parafreien Rosanilins. Er erhielt neben sodaunlöslichen, schwierig zu reinigenden Nebenproducten zwei Farbstoffe von Phenolcharakter, die sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol trennen liefsen: 1. *Methylrosol*, $C_{25}H_{22}O_4$ + aq., rothbraune Körner oder Blättchen mit blauem Reflex; die entsprechende *Leukoverbindung* besitzt die Zusammensetzung $C_{25}H_{24}O_4$; 2. einen in grünglänzenden Nadeln krystallisirenden *Farbstoff von der Zusammensetzung* $C_{23}H_{20}O_4$, der sich in den Mutterlaugen von 1 findet; seine *Leukoverbindung* $C_{23}H_{22}O_4$ ist ebenfalls krystallinisch. Die chemische Natur dieser Substanzen konnte nicht näher aufgeklärt werden. *Dd.*

M. Prud'homme. Ueber die Sulfosäuren der Triphenylmethanfarbstoffe [1]). — Wird eine Säurefuchsinlösung durch Barytwasser entfärbt und in die erkaltete Lösung Kohlensäure eingeleitet, so wird letztere begierig absorbirt unter gleichzeitigem Wiederauftreten der Färbung. Bei weiterem Einleiten von Kohlen-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 218—222; Bull. soc. ind. Mulhouse 1895, S. 93—98; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1414.

säure in der Siedehitze tritt abermals Entfärbung ein, ohne dafs Baryumcarbonat niederfiele. Die entfärbte Säurefuchsinlösung dürfte mithin die durch das saure Hydroxyl charakterisirte Carbinolverbindung $HO-C\equiv(C_6H_3SO_3NaNH_2)_3$ enthalten. Andererseits spricht sich die basische Natur des Fuchsinmoleküls darin aus, dafs die durch Natronlauge entfärbten Lösungen des Säurefuchsins aus Chlorammoniumlösungen Ammoniak in Freiheit setzen und — zumal beim Wegkochen des Ammoniaks — die rothe Farbe rasch wieder annehmen. Mit Ammoniumcarbonat erhält man vorübergehend eine Rothfärbung, d. h. es bildet sich ein in der Siedehitze gröfstentheils dissociirendes Carbonat des Säurefuchsins. Die Basicität der Rosanilinbase und seiner Sulfosäuren zeigt sich auch darin, dafs dieselben aus Schwermetallsalzen (Zn, Pb) die Hydroxyde niederschlagen. Der Verfasser schliefst sich auf Grund dieser Beobachtungen der Rosenstiehl'schen Auffassung an, wonach der Eintritt der drei Ammoniakreste in das Carbinol $(OH)C\equiv C_6H_5$ letzterem basische Eigenschaften verleiht. (Vergl. hierzu die nachstehenden Referate.) *Dd.*

A. Rosenstiehl. I. Ueber die basischen Eigenschaften der Rosanilinfarbstoffe und ihrer Sulfosäuren [Erwiderung an M. Prud'homme[1])]. II. Ueber den Parallelismus der Functionen beim Rosanilin und seinen Sulfosäuren[2]). — Der Verfasser giebt anläfslich einer Discussion mit Prud'homme[3]) eine Zusammenstellung seiner Ansichten über die Natur der sulfurirten und nicht sulfurirten Fuchsinfarbstoffe. Danach wird durch den Eintritt des Sulfosäurerestes in das Fuchsinmolekül, dessen basischer Charakter, der auf der Anwesenheit der drei Ammoniakreste beruht (vgl. das nachstehende Referat) nicht wesentlich geändert. Die folgenden Formeln geben diese Verhältnisse wieder:

$HOC-(C_6H_4NH_2)_3$ Fuchsinbase, farblos.	$HOC-(C_6H_3SO_3NaNH_2)_3$ Säurefuchsinbase, farblos.
$ClC=(C_6H_4NH_2)_3$ Fuchsin, Farbstoff.	$ClC-(C_6H_3SO_3HNH_2)_3$ Säurefuchsin, Farbstoff.
$ClC=(C_6H_4NH_2HCl)_3$ Saures Hydrochlorat des Fuchsins, schwach gefärbt.	$ClC\ (C_6H_3SO_3HNH_2HCl)_3$ Saures Hydrochlorat des Säurefuchsins, schwach gefärbt.

Dd.

A. Rosenstiehl. Sind die Fuchsine Salze oder Ester[4])? — Die experimentellen Thatsachen in der Fuchsingruppe sind nach

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 427—430. — [2]) Bull. soc. ind. Mulhouse 1895, S. 105—106. — [3]) Vgl. JB. f. 1894, S. 1413 f. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 13, 431—434.

Ansicht des Verfassers allein durch die Carbinolchloridformulirung $(NH_2C_6H_4)_3{\equiv}C{-}Cl$ wiederzugeben; d. h. es erscheinen diese Farbstoffe als Salzsäureester des Carbinols $(NH_2C_6H_4)_3{\equiv}C{-}(OH)$. Durch den Eintritt der basischen Ammoniakreste in das Triphenylmethanmolekül hat das Hydroxyl den basischen Charakter eines Metallhydroxyds angenommen, so dafs das Chlorid sich thatsächlich wie ein echtes Salz verhält. Wie der Verfasser an anderer Stelle ausgeführt hat, ist die Function des alkoholischen Hydroxyls in diesen Verbindungen *von Fall zu Fall* graduell verschieden, derart, dafs es einerseits ausgeprägt sauren, andererseits ausgeprägt basischen Charakter zeigt. *Dd.*

Maurice Prud'homme. Die Frage nach saurem Fuchsin[1]). — Verfasser sucht nachzuweisen, dafs Rosenstiehl[2]) seine Auffassung über die *Säurefuchsine* nicht richtig interpretirt hat, und legt dabei dar, wie er sich das Verhalten der Carbinolgruppe der Säurefuchsine bei Gegenwart von Säuren denkt. *Mr.*

A. Rosenstiehl. Ueber die Ammoniumverbindungen des Hexamethyltriamidotriphenylmethans, seines Carbinols und seiner gemischten Aether[3]). — Die Versuche des Verfassers haben die Aufklärung der chemischen Umsetzungen beim Methylviolettprocefs und insbesondere die Constitutionsbestimmung der farblosen, bei der Methylirung der Fuchsinbasen sich bildenden Ammoniumsalze zum Gegenstand. *Hexamethylparaleukanilin* vereinigt sich schon bei Zimmertemperatur mit Jodmethyl zu einem in farblosen Nadeln krystallisirenden *Jodmethylat* der Formel $(JCH_3A)_3{\equiv}CH$ [mit A sei die Gruppe $C_6H_4N(CH_3)_2$ bezeichnet], das allmählich wieder Jodmethyl verliert und im Ganzen das Verhalten eines normalen Jodmethylats der Leukobase zeigt. Das in analoger Weise aus *Hexamethylparafuchsin* (*Krystallviolettbase*) gewonnene *Jodmethylat* entspricht der Formel $(JCH_3A)_3{\equiv}C(OH) + 3H_2O$; es ist farblos und in Wasser leichter löslich als das Jodmethylat der Leukobase. Eine glatte Entjodung desselben gelingt nur mit Silberoxyd. Es resultirt eine stark kaustische, dreisäurige *Ammoniumbase*, die beim Eindunsten ihrer wässerigen Lösung als durchscheinende, schwefelgelbe Masse hinterbleibt. Alkoholische Sodalösung verwandelt das Jodmethylat, anscheinend unter vorübergehender Bildung eines *Monojodmethylats*, in die Carbinolbase des Krystallvioletts

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 581—583. — [2]) Daselbst, S. 429; vgl. die vorangehenden Referate. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 13, 546—581; auch Compt. rend. 120, 192—194, 264—266, 331—333, 740—743.

zurück. Läfst man dagegen eine wässerige Sodalösung zu einer siedenden methyl-, äthyl- oder amylalkoholischen Lösung von Krystallviolett zufliefsen, so werden farblose Producte gefällt, die der Verfasser als *ätherartige Abkömmlinge des Carbinols* auffafst: $A_3{\equiv}C{-}(OR).(R{=}CH_3, C_2H_5, C_5H_{11})$. Sie unterscheiden sich von der Krystallviolettbase dadurch, dafs Natriumacetat sie aus ihrer sauren Lösung fällt; indefs wird ein Theil dabei unter Rückbildung der Krystallviolettbase verseift. Zur Analyse sind nur die *Jodmethylate* dieser ätherartigen Verbindungen geeignet; schärfer indefs als aus den analytischen Zahlen ergiebt sich die Verschiedenheit dieser mit Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol dargestellten Präparate von einander aus vergleichenden Löslichkeitsbestimmungen in Wasser (Löslichkeit = 6 : 7,5 : 12). Das Hauptproduct der Einwirkung von Jodmethyl auf den *Methyläther*, $A_3{\equiv}C(OCH_3)$, ist das *Monojodmethylat*, $JCH_3A_3{\equiv}C(OCH_3)$, dessen Umwandlungen durch Säuren bezw. Silberoxyd und Natronlauge der Verfasser folgendermafsen formulirt:

$$(JCH_3)A_3{\equiv}C(OCH_3) \xrightarrow{HJ} JCH_3)A_3{\equiv}CJ \begin{cases} \xrightarrow{AgOH} (OHCH_3)A_3{\equiv}C(OH) \\ \xrightarrow{NaOH} (JCH_3)A_3{\equiv}C(OH) \end{cases}$$

Die Beziehungen der gefärbten zu den nicht gefärbten methylirten Verbindungen der Fuchsinreihe bringt der Verfasser durch die folgende Anordnung zum Ausdruck $[A{=}(CH_3)_2NC_6H_4]$:

Gefärbte Verbindungen	Nicht gefärbte Verbindungen	
	in gefärbte zu verwandeln	nicht in gefärbte zu verwandeln
$ClC{\equiv}A_3$	$HC{\equiv}A_3$	$HC{\equiv}A_3(JCH_3)_3$
$JC{\equiv}A_3$	$OHC{\equiv}A_3$	$OHC{\equiv}A_3(JCH_3)_3$
$JC\begin{cases}A_2\\A(JCH_3)\end{cases}$	$ORC{\equiv}A_3$	$ORC{\equiv}A_3(JCH_3)_3$
	$ORC\begin{cases}A_2\\A(JCH_3)\end{cases}$	

Nach dieser Auffassung liegen in den Farbstoffen der Fuchsinreihe Carbinolsalze vor, die aus den Leuko- bezw. Carbinolabkömmlingen der Reihe II hervorgehen. Diese Farbstoffbildung findet nicht mehr statt, sobald alle drei Stickstoffatome der Fuchsinbase durch Alkylirung quaternär geworden sind (Reihe III).

Dd.

M. Prud'homme. Ueber die sulfurirten Farbstoffe der Triphenylmethanreihe. Studien in der Patentblaugruppe[1]). — Der Verfasser discutirt die für die Constitutionsfrage der *Patentblaufarbstoffe* in Betracht kommenden Gesichtspunkte und kommt zu folgenden Formeln:

$$Cl\,C\lessgtr\begin{matrix}C_6H_3OH(SO_3)_2Ca\\ [C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2\end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad OH.C\lessgtr\begin{matrix}C_6H_3OH(SO_3)_2Ca\\ [C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2\end{matrix}$$

Patentblau bezw. farbloses Carbinol desselben.

Das durch Natronlauge aus dem Patentblau entstehende Product wird als inneres Anhydrid:

$$O-C\lessgtr\begin{matrix}[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2\\ C_6H_3(SO_3)_2Ca\end{matrix}$$

angesprochen. *Dd.*

M. Prud'homme. Reduction des Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethans[2]). — Wird das paranitrirte *Tetramethyldiamidotriphenylmethan* in verdünnter, alkoholischer Lösung mit Zinkstaub reducirt, so läfst sich aus der nur schwach gefärbten Lösung das entsprechende Hydroxylaminderivat durch Wasser in gelblichen Flocken ausfällen. Es erfährt beim Lösen in Mineralsäuren durch Verschiebung des Hydroxyls an das Methankohlenstoffatom schon in der Kälte Umlagerung in den Methylviolettfarbstoff:

$$\begin{matrix}O_2NC_6H_4\\ [(CH_3)_2NC_6H_4]_2\end{matrix}\!\!>CH \xrightarrow{H} \begin{matrix}HOHNC_6H_4\\ [(CH_3)_2NC_6H_4]_2\end{matrix}\!\!>CH$$

$$\xrightarrow{HCl} \begin{matrix}H_2NC_6H_4\\ [(CH_3)_2NC_6H_4]_2\end{matrix}\!\!>COH \text{ bezw. Cl.}$$

Die o- und m-nitrirten Leukobasen zeigen unter den gleichen Bedingungen keine Farbstoffbildung. *Dd.*

Léon Lefèvre. Ueber die Constitution des Jodgrüns[3]). — Nach den Darlegungen des Verfassers sind die Analysen und das Verhalten des Hofmann-Girard'schen *Jodgrüns* nur mit der Formel $C_{25}H_{33}N_3OJ_2 = C_{20}H_{16}(CH_3)_4N_3JCH_3J + H_2O$ in Einklang zu bringen, die dasselbe als *Jodmethylat des Tetramethylrosanilinjodids* darstellt. Durch Abspaltung von Jodmethyl beim Erhitzen geht es in das *tetramethylirte Violett*, $C_{24}H_{28}N_3J$, über, während Erhitzen unter Druck zu einer weiteren Methylirung der Amidogruppen führt. Ein von Hofmann und Girard bei der Darstellung des Jodgrüns erhaltenes farbloses Nebenproduct von der Zusammensetzung $C_{28}H_{42}N_3J_3O$ wird vom Verfasser als *Dijodmethylat des Hexamethylrosanilinjodids* angesprochen. *Dd.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 905—913. — [2]) Daselbst, S. 913—915; Compt. rend. 121, 891—893. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 13, 247—252.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung grünblauer Beizenfarbstoffe aus Tetralkyldiamidobenzhydrolen. D. R.-P. Nr. 79320[1]). — An Stelle des Tetramethyldiamidobenzhydrols [s. Patent Nr. 76931[2])] kann die entsprechende Aethylverbindung und statt der β_3- auch die α_4- und β_4-Sulfosäure des α_1-Amido-β_1-naphtols[3]) zur Herstellung von Farbstoffen verwendet werden. Ferner kann man an Stelle der Sulfosäuren des α_1-Amido-β_1-naphtols die entsprechenden des $\alpha_1 \beta_1$-Dioxynaphtalins verwenden und auf diese Weise zu den gleichen Farbstoffen gelangen. Die gewünschten Farbstoffe entstehen direct; man führt indefs dieselben zweckmäfsig nach dem Verfahren des Hauptpatentes zunächst in die beschriebenen superoxydartigen Producte über und regenerirt sie aus diesen. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. 'Verfahren zur Darstellung von Diphenylnaphtylmethanfarbstoffsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 80510[4]). — Die Oxydation der nach dem Hauptpatente Nr. 76073[5]) aus Hydrol und α-Naphtylamin-o-monosulfosäure entstehenden Leukosulfosäure läfst sich noch besser ausführen, wenn man dieselbe vor der Oxydation mit sulfirenden Mitteln (rauchende Schwefelsäure u. ä.) behandelt. Durch den weiteren Eintritt von Sulfogruppen wird die Oxydation begünstigt, indem fast theoretische Ausbeute an einem rein blauen, leichter löslichen Farbstoff erhalten wird. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilingruppe. D. R.-P. Nr. 80669[6]). — Das Verfahren des Patentes Nr. 66712[7]) läfst sich auch auf die Condensationsproducte aus den alkylirten Diamidobenzhydrolen und p-Methoxy- oder p-Aethoxyphenyl-α-naphtylamin ausdehnen, welch letztere Componenten durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit salzsaurem p-Anisidin bezw. p-Phenetidin erhalten werden. Das *p-Methoxyphenyl-α-naphtylamin* bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 110°, das *p-Aethoxyphenyl-α-naphtylamin* glänzende Prismen vom Schmelzp. 89°. Die Farbstoffe sind in heifsem Wasser leicht löslich; die aus Tetramethyl- bezw. Tetraäthyldiamidobenzhydrol erhaltenen liefern grünlichblaue Färbungen. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elber-

---

[1]) Patentbl. 16, 174. — [2]) Daselbst 15, 787; JB. f. 1894, S. 1418. — [3]) Witt, Ber. 21, 3474, 3477; JB. f. 1888, S. 2883 ff.; Reverdin und de la Harpe, Ber. 25, 1400; JB. f. 1892, S. 2090 ff. — [4]) Patentbl. 16, 322. — [5]) Daselbst 15, 659; JB. f. 1894, S. 1418. — [6]) Patentbl. 16, 336. — [7]) Daselbst 14, 262.

feld. Verfahren zur Darstellung blauer, basischer Farbstoffe der Rosanilingruppe. D. R.-P. Nr. 81374[1]). — Rein blaue, basische Farbstoffe von hervorragender Klarheit werden erhalten, wenn man Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Säurederivaten der dialkylirten m-Phenylendiamine von der allgemeinen Formel

$$ROCHN-C_6H_4-N<^{R_I}_{R_{II}}$$

condensirt und die entstehenden Leukobasen oxydirt. Die Farbstoffe sind wasserlöslich und färben tannirte Baumwolle in blauen Tönen an. — Nach einem weiteren Patent Nr. 82268[2]) lassen sich die Farbstoffe auch gewinnen, indem man die alkylirten m-Phenylendiamine mit den Hydrolen condensirt, die entstehenden Leukobasen mit Säureanhydriden, Säurechloriden u. s. w. behandelt und der Oxydation unterwirft. — Farbstoffe, die zum Theil mit denen des Patentes Nr. 81374 identisch sind, erhält man nach Patent Nr. 82570[3]), indem man Leukobasen aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Dimethyl- bezw. Diäthylanilin nitrirt und reducirt, dann in die Amidogruppe Säurereste einführt und die so erhaltenen Leukobasen oxydirt. — Auch wenn man nach dem Verfahren des Patentes Nr. 82270[4]) die im Patent Nr. 79250[5]) beschriebenen Hydrole mit aromatischen Aminen condensirt und dann oxydirt, erhält man blaue, basische Farbstoffe, die zum Theil mit den vorstehend beschriebenen identisch sind. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung grüner, basischer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe. D. R.-P. Nr. 82634[6]). — Tetraalkylirte Diamidobenzhydrole werden mit primären Diaminen der Benzolreihe condensirt, bei denen eine zu einer Amidogruppe gehörige p-Stellung nicht substituirt ist, oder mit Säurederivaten derselben, bei denen eine Amidogruppe mit einem Säurerest beladen ist. Die Leukobasen werden mit Säurechloriden oder -anhydriden behandelt und die so erhaltenen Leukokörper, bei welchen nun beide Amidogruppen mit Säureresten beladen sind, werden oxydirt. *Smdt.*

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung grüner bis blauer Farbstoffsulfosäuren der Diphenylnaphtyl- und Triphenylmethanreihe. D. R.-P. Nr. 80982[7]). — In den durch

[1]) Patentbl. 16, 451. — [2]) Daselbst, S. 605. — [3]) Daselbst, S. 606. — [4]) Daselbst, S. 605. — [5]) Daselbst, S. 150. — [6]) Daselbst, S. 696. — [7]) Daselbst, S. 403.

Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Sulfosäuren primärer, aromatischer Amine erhaltenen Verbindungen wird mittelst der Griefs'schen Reaction die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Die so erhaltenen Leukosulfosäuren werden durch Oxydation in wasserlösliche Wollfarbstoffe übergeführt. α_1-Naphtylamin-β_1-sulfosäure liefert einen grünen, Metanilsäure oder o-Toluidin-p-sulfosäure blaue Farbstoffe. *Smdt.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung von Oxyleukobasen der Triphenylmethanreihe. D. R.-P. Nr. 82223 [1]). — Leukosulfosäuren der Triphenylmethanreihe, besonders solche, welche bei der Condensation der Benzaldehydmonosulfosäure mit secundären und tertiären Aminen erhalten werden, oder die Leukomono- und -disulfosäuren, welche bei der Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol oder von Leukauramin mit Benzolmonosulfosäure, Toluol-o- und -p-sulfosäure, Xylolsulfosäure und den Disulfosäuren des Naphtalins in concentrirter Schwefelsäure entstehen, werden mit Alkali geschmolzen. Aus den Disulfosäuren können durch sachgemäfse Leitung der Schmelze Oxyleukosulfosäuren oder durch Abspaltung zweier Sulfogruppen Dioxyleukobasen erhalten werden. Die Oxyleukokörper dienen zur Herstellung blauer und grüner Farbstoffe.
Smdt.

Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Alfred Einhorn in München. Verfahren zur Darstellung von Hexahydrobenzoësäure und von Derivaten derselben. D. R.-P. Nr. 82441 [2]). — Amidocarbonsäuren der Benzolreihe können durch die Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung hydrirt werden. Man erhält neben den entsprechenden Amidosäuren des Hexahydrobenzols auch Hexahydrobenzoësäure, indem zum Theil die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt wird. Das *salzsaure Salz* der *Hexahydroanthranilsäure* (aus Anthranilsäure) krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 203 bis 204°. Der *Hexahydroanthranilsäureäthylester* ist ein unter 40 mm Druck bei 148 bis 151° siedendes Oel von basischer Natur. Die *p-Amidohexahydrobenzoësäure* (aus p-Amidobenzoësäure) bildet bei 303 bis 304° schmelzende Blättchen. Das *bromwasserstoffsaure Salz* des

[1]) Patentbl. 16, 604. — [2]) Daselbst, S. 633; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1427 u. 1517.

p-Amidohexahydrobenzoësäureäthylesters schmilzt bei 152 bis 155°. Die *Hexahydrodimethyl-p-amidobenzoësäure* krystallisirt in Prismen oder viereckigen Blättchen, die bei 95° erweichen, bei etwa 130° wieder fest werden und bei 219 bis 220° schmelzen. Die Präparate sollen für pharmaceutische Zwecke Verwendung finden. *Smdt.*

W. Goodwin und W. H. Perkin jun. Cis- und trans-Hexahydro-o-toluylsäure [1]). — Die Verfasser fanden, dafs die von P. C. Freer und W. H. Perkin jun. [2]) durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Methylpentamethylendibromid gewonnene *Hexahydro-o-toluylsäure* mit der von Markownikoff [3]) durch Reduction von o-Toluylsäure mit Natrium erhaltenen *Hexahydro-o-toluylsäure* structuridentisch und stereoisomer ist, und zwar ist die erstere Säure die cis-Säure, die letztere die trans-Säure. Die *trans-Hexahydro-o-toluylsäure*, $C_8H_{14}O_2$, welche nach den Angaben von Markownikoff (l. c.) hergestellt wurde, zeigte alle von ihm beobachteten Eigenschaften. Sie schmilzt bei 50 bis 52° und siedet bei 240 bis 241°. Das *Anilid* derselben, $C_7H_{13}CONHC_6H_5$, krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in glänzenden, bei 148° schmelzenden, in Aether und Petroläther schwer, in Alkohol und Benzol leicht, in Wasser nicht löslichen, unzersetzt destillirenden Tafeln, die bläuliche Fluorescenz zeigen. Bei der Reduction der o-Toluylsäure in amylalkoholischer Lösung mit Natrium bildet sich nur diese trans-Säure und keine Spur von cis-Hexahydro-o-toluylsäure. Die nach den Angaben von Freer und Perkin (l. c.) dargestellte *cis-Hexahydro-o-toluylsäure*, $C_8H_{14}O_2$, siedet bei 236,5 bis 237° und läfst sich nicht krystallisirt erhalten. Das *Anilid* derselben, $C_7H_{13}CONHC_6H_5$, unterscheidet sich in seinen Eigenschaften merklich von dem Anilid der trans-Säure. Es hat geringe Krystallisationsfähigkeit und scheidet sich aus den meisten Lösungsmitteln in öliger Form ab. Aus Petroläther krystallisirt es in langen, farblosen, seideglänzenden, bei 66 bis 68° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in kaltem Petroläther sehr schwer und in Wasser fast nicht löslichen Nadeln, welche sich unzersetzt destilliren lassen. Ist die trans-Hexahydro-o-toluolsäure nur durch eine geringe Menge der flüssigen cis-Säure verunreinigt, so wird sie selbst bei — 10° nicht fest. Die Ueberführung der flüssigen cis- in die feste trans-Hexahydro-o-toluylsäure wurde durch wiederholtes fünfstündiges Er-

[1]) Chem. Soc. J. 67, 119—128. — [2]) Daselbst 53, 206; Ber. 21, 735; JB. f. 1888, S. 1901 f. — [3]) J. pr. Chem. [2] 49, 65; JB. f. 1894, S. 1429 ff.

hitzen der cis-Hexahydro-o-toluylsäure mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 190 bis 200° und darauf folgendes dreitägiges Kochen mit dem vierfachen Volum Chinolin am Rückflufskühler bewirkt, was dadurch bewiesen wurde, dafs bei Ueberführung der Säure in das Anilid das bei 148° schmelzende Anilid der trans-Hexahydro-o-toluylsäure erhalten wurde. *Wt.*

V. Meyer. Weiteres über die Esterbildung aromatischer Säuren [1]). — Im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen [2]) fand Verfasser, dafs die *Hemimellithsäure*, $C_6H_2(COOH)_3$ (1, 2, 3), ebenfalls dem Estergesetze folgt, indem sie mit Methylalkohol und Salzsäure nur einen Dimethylester bildet. Ferner ergab es sich, dafs das Gesetz der Esterbildung, welches bei den zweifach ortho-substituirten Benzoësäuren bisher nur in solchen Fällen geprüft war, in denen die beiden Substituenten gleich waren, auch bei Ungleichheit der Substituenten gilt, indem die *o-o-Chlornitrobenzoësäure* mit Methylalkohol und Salzsäure keinen Ester gab. Die Säure wurde in der Weise dargestellt, dafs o-o-Dinitrotoluol mit Schwefelammonium zu Nitrotoluidin reducirt, in diesem die Amidogruppe vermittelst der Sandmeyer'schen Reaction durch Chlor ersetzt und das so gewonnene o-Chlornitrotoluol durch 62stündiges Kochen mit 3 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,37 am Rückflufskühler in die o-o-Chlornitrobenzoësäure umgewandelt wurde. Im Weiteren wurde von der *Tetrachlorphtalsäure* stets nur derselbe schon bekannte Methylester erhalten, die einmal von Gräbe [3]) beobachtete zweite Form wurde nicht wieder gefunden. Ferner wurde nachgewiesen, dafs die schon von Rabe [4]) beschriebene *β-Chlor-α-naphtoësäure* mit Methylalkohol und Salzsäure keine Spur eines Esters bildet, die isomere Säure [5]) dagegen glatt 90 Proc. Ester liefert. Während die nach der Vorschrift von Gräbe und Liebermann [6]) dargestellte *Anthracencarbonsäure* mit Methylalkohol und Salzsäure keinen Ester bildet, giebt die von Börnstein [7]) beschriebene isomere Säure, $C_6H_4-C_2H_2-C_6H_4-COOH$, bei gleicher Behandlung glatt den Ester. Die schon von Racine [8]) beschriebene *Brom-o-toluylsäure*, welcher aber nicht die ihr von ihm zugeschriebene Formel

---

[1]) Ber. 28, 182—189. — [2]) Ber. 27, 510, 1580, 3146; JB. f. 1894, S. 1421 ff. — [3]) Ann. Chem. 238, 327; JB. f. 1887, S. 225 ff. — [4]) Ber. 22, 392; JB. f. 1889, S. 1787 ff. — [5]) Vgl. H. Hosäus, Ber. 26, 665; JB. f. 1893, S. 1339 ff.; St. v. Kostanecki, Ber. 26, 2897; JB. f. 1893, S. 1338 f.; R. Möhlau, Ber. 26, 3065. — [6]) Ber. 2, 678. — [7]) Ber. 16, 2610; JB. f. 1883, S. 1225 f. — [8]) Ann. Chem. 239, 75; JB. f. 1887, S. 2013 ff.

$$C_6H_2(CH_3)(COOH)(Br)$$

(Ring: CH_3 oben, $COOH$ rechts oben, Br rechts unten)

sondern die Formel

$$C_6H_3(CH_3)(COOH)(Br)$$

(Ring: CH_3 oben, $COOH$ rechts oben, Br unten)

zukommt, liefert glatt den bei 47 bis 48° schmelzenden Methylester. — Hieran anschliefsend theilte der Verfasser noch mit, dafs er seine Untersuchung auf die aliphatische Reihe ausgedehnt habe. Das von ihm aufgefundene Estergesetz, wie es sich aus der Untersuchung der aromatischen Säuren hat ableiten lassen, lautet in allgemeiner Form, dafs Säuren, welche die Gruppirung

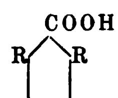
$$\begin{matrix} C\diagdown & & \diagup COOH \\ & C & \\ & | & \\ & C & \end{matrix}$$

enthalten, dann mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester bilden, wenn sich an den beiden äufseren Kohlenstoffatomen kein Wasserstoff befindet. Der einfachste Repräsentant derselben wäre die Verbindung

$$\begin{matrix} R_3C\diagdown & & \diagup COOH \\ & C & \\ & \| & \\ & CR_2 & \end{matrix}$$

Sollte eine solche Säure keinen Ester bilden, so würde damit ein Mittel gefunden sein, um zu prüfen, ob aliphatische Verbindungen mit offenen Ketten in Bezug auf die räumliche Stellung ihrer Atome den cyklischen Verbindungen vergleichbar sind. Schliefslich sind noch Versuche über die Geschwindigkeit der Esterbildung isomerer, aromatischer Säuren angestellt, wobei es sich ergab, dafs die in Orthostellung monosubstituirten Benzoësäuren eine kleinere Esterificirungsgeschwindigkeit zeigen, wie ihre Isomeren. Bei der *Salicylsäure* ergab es sich, dafs dieselbe in acht Stunden bei 0° 9 bis 10 Proc., bei 20° 33 bis 34 Proc., bei 40° 81 bis 82 Proc. und beim Siedepunkte des Methylalkohols 98 Proc. Ester liefert. Die *p-Oxybenzoësäure* dagegen wird ebenso leicht wie die Benzoësäure, die *m-Oxybenzoësäure* etwas langsamer esterificirt. Die *o-Oxynaphtoësäure* (COOH bei α, OH bei β) giebt in acht Stunden bei 0° 0 Proc., bei 20° 3 Proc., bei 40° 26 Proc.

und beim Siedepunkte des Methylalkohols 63,5 Proc. Ester. Die isomere o-Säure (β-β) giebt schon bei Zimmertemperatur 90 Proc. Ester. Demnach verhält sich hier von zwei isomeren Orthooxysäuren die eine wie eine Benzoësäure, die zweite wie eine Salicylsäure. Auffallend ist ferner, dafs sich der Ester der $\alpha\beta$-Säure farblos, derjenige der $\beta\beta$-Säure mit intensiv gelber Farbe in Alkalien löst. In einer weiteren Mittheilung[1]) machte Verfasser zuerst berichtigend darauf aufmerksam, dafs der Schmelzpunkt der reinen *o-o-Dibrombenzoësäure* nicht, wie früher[2]) angegeben, bei 137°, sondern, wie auch A. Weil[3]) schon gefunden, bei 146,5° liegt. Im Weiteren wies Verfasser dann darauf hin, dafs bei der Untersuchung auf ihre Esterificirbarkeit die Säuren im Zustande möglichster Reinheit anzuwenden sind. Nachdem die Gültigkeit des Estergesetzes bisher für folgende Gruppen und Elemente Cl, Br, NO_2, CH_3, COOH festgestellt war, wurde darauf hingewiesen, dafs die Hydroxylgruppe sich einer allgemeinen Regel unterordnet, welche einen besonderen Fall des Estergesetzes darstellt. Zunächst fand Verfasser, dafs die mit Hydroxyl substituirten Säuren sich im Uebrigen ebenso verhalten wie andere o-o-substituirte Säuren, dafs also, wenn beide Orthostellungen neben der Carboxylgruppe durch Substituenten besetzt sind, und wenn einer dieser Substituenten die Hydroxylgruppe ist, ebenfalls in der Kälte keine Esterbildung eintritt. Zur Prüfung dieses Satzes wurden die *Thymotinsäure*, die von Städel[4]) beschriebene *o-Phenylsalicylsäure* und die *2, 3-Naphtolcarbonsäuren* untersucht, wobei es sich ergab, dafs die Thymotinsäure, die o-Phenylsalicylsäure und die eine 2, 3-Naphtolcarbonsäure keinen Ester lieferten, während die isomere 2, 3-Naphtolcarbonsäure sich wie die Benzoësäure verhielt. Im Weiteren wurden Versuche beschrieben, welche zur Prüfung der stereochemischen Hypothese angestellt wurden, nach welcher beiden Säuren der Formel



der Zutritt des Alkyls durch die Raumerfüllung der Substituenten erschwert bezw. verhindert wird. Während hiernach eine langsam verlaufende Reaction, wie die Esterbildung, durch Substituenten, welche einen erheblich gröfseren Raum einnehmen, als

[1]) Ber. 28, 1254—1270. — [2]) Ber. 27, 1585; JB. f. 1894, S. 1421 ff. — [3]) Dissertation Freiburg 1889. — [4]) Ber. 28, 111.

Wasserstoff, verhindert werden kann, wird die Salzbildung dagegen, welche momentan eintritt und die Esterbildung in Bezug auf glatten Verlauf und Raschheit des Eintretens bei Weitem übertrifft, durch die Substituenten nicht beeinflufst. Es geben also die Säuren, welche sich mit Alkohol und Salzsäure nicht esterificiren lassen, dennoch bei der Behandlung ihrer Silbersalze mit Jodmethyl leicht die Ester. Das durch die Salzbildung an das Carboxyl gebundene Silberatom gewinnt unter allen Umständen den für seinen Eintritt nothwendigen Platz und schafft dadurch auch Raum für das in seiner Vertretung eintretende Alkyl. Bei Annahme dieser Hypothese liefs sich erwarten, dafs die Erscheinung verschwinden wird, wenn man das Carboxyl durch Einschieben von einem oder mehreren Kohlenstoffatomen von dem Benzolkern trennt. In der That ergab die Untersuchung die Esterificirbarkeit der *symm. Tribromphenylpropionsäure* und der *symm. Trimethyl-β-benzoylpropionsäure.* Die Darstellung dieser Säuren geschah folgendermafsen: m-Nitrozimmtsäure-Aethyläther (10 g) wurde in Alkohol (30 g) suspendirt, mit Zinkstaub (24 g) und concentrirter Salzsäure (80 g) reducirt, das Reactionsgemisch nach 24stündigem Stehen mit Soda neutralisirt, mit Essigsäure schwach angesäuert, das Zink aus der sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat mit etwas Schwefelsäure versetzt und eingedampft. Die concentrirte Lösung wurde direct mit Bromwasser im Ueberschufs behandelt und so die *Tribromamidophenylpropionsäure* nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 188° schmelzenden Blättchen erhalten. Die Säure gab in der Kälte 98,8 Proc. Ester und wurde durch Behandeln in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure in der Hitze in die *symm. Tribromphenylpropionsäure* übergeführt, welche in feinen, bei 150° schmelzenden Nadeln krystallisirt und 88,5 und 89,2 Proc. Ester gab. Der Ester stellt feine, bei 78° schmelzende Nadeln dar. Zur Darstellung der *symm. Trimethyl-β-benzoylpropionsäure* läfst man Mesitylen (5 g) in Schwefelkohlenstoff (45 g), gelöst mit Bernsteinsäureanhydrid (4,16 g) und Aluminiumchlorid (6,5 g), 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, zersetzt danach das vom Schwefelkohlenstoff getrennte Reactionsproduct mit Eiswasser, wäscht mit verdünnter Salzsäure und reinigt die so erhaltene Säure durch Lösen in Soda und Ausfällen mit Salzsäure. Die aus Ligroinbenzol schliefslich umkrystallisirte Säure bildet bei 109° schmelzende Nadeln und gab 88,5 und 89,2 Proc. Ester. Bei der Untersuchung, ob alle Radicale, welche die Esterbildung in der Kälte aufheben, es auch

in der Hitze thun, oder dieselbe in der Hitze nur erschweren, zeigte es sich, dafs diejenigen Radicale, welche die Esterbildung auch in der Wärme aufheben, nämlich Chlor, Brom und die Nitrogruppe, bei Weitem gröfsere Atomgewichte haben als die Methyl- und Hydroxylgruppe, welche die Esterbildung in der Hitze nur zu erschweren, aber nicht aufzuheben vermögen. Auch die Amidogruppe hebt die Esterbildung in der Kälte ganz auf, verzögert sie aber in der Hitze nur, was die Untersuchung der *Tetrachloranthranilsäure* bestätigte. Bezüglich der Verseifbarkeit isomerer Ester ergab die Untersuchung, dafs Ester, welche sich leicht bilden, auch leicht verseifbar sind, und umgekehrt, dafs der Ester, welcher sich schwer bildet, auch bei Weitem schwerer verseift wird als der isomere. Bezüglich endlich der Geschwindigkeit der Esterbildung bei o-, m- und p-substituirten Säuren wurde gefunden, dafs stets die o-Verbindungen bei Weitem langsamer esterificirt werden als ihre Isomeren. — Im Weiteren theilte Verfasser[1]) einige von ihm bezüglich der Ausführung der Esterificirung aromatischer Säuren gemachte Erfahrungen mit. Da zur Erlangung vergleichbarer Resultate die Esterificirung stets bei 0° vorgenommen wird, die Säuren aber hierbei nur gute Ausbeute an Ester liefern, wenn sie mit Alkohol und namentlich in salzsäurehaltigem Alkohol löslich sind, fand Verfasser, dafs das Esterificirungsverfahren von E. Fischer, welches darin besteht, dafs die zu untersuchende Säure mit Alkohol, welcher 3 Proc. Salzsäuregas enthält, circa drei bis fünf Stunden am Rückflufskühler gekocht wird, und bei dem die Frage der Löslichkeit oder Unlöslichkeit einer Säure gar keine Rolle spielt, Ergebnisse liefert, welche bei einfachen aromatischen Säuren, nicht bei complicirten, welche mehr als zwei Phenylgruppen enthalten, mit denjenigen der Esterificirung in der Kälte völlig übereinstimmen. So gab *Benzoësäure* nach dem Fischer'schen Verfahren 77 Proc. rohen Ester, während *Mesitylencarbonsäure* keine wägbaren Mengen Ester lieferte. Die *Terephtalsäure*, deren Esterificirung wegen ihrer Schwerlöslichkeit Schwierigkeiten bietet, wurde beim zweistündigen Kochen mit 3proc. methylalkoholischer Salzsäure glatt esterificirt. Sehr kohlenstoffreiche, mehr als zwei Phenylgruppen enthaltende Säuren geben sowohl bei der Esterificirung bei 0°, als nach dem Fischer'schen Verfahren in der Regel nur wenig Ester; um sie vergleichender Untersuchung zu unterwerfen, ist es nothwendig, sie in der Hitze zu esterificiren, d. h. die Säuren in

---

[1]) Ber. 28, 2773—2775.

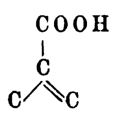
kochender, methylalkoholischer Lösung drei Stunden lang einem Salzsäurestrome auszusetzen, wobei sie esterificirt werden, und die ihrer verschiedenen Constitution entsprechende Esterificirbarkeit deutlich erkennbar wird. Hieran anknüpfend theilte Verfasser noch einige Anomalien der o-o-methylsubstituirten Carbonsäuren mit. So fand er, dafs die frisch dargestellte und sorgfältig gereinigte *Mesitylencarbonsäure*, welche bei 0° keine Spur von Ester giebt, unter gewissen, noch nicht aufgeklärten Umständen selbst in der Kälte wechselnde, meist kleine Mengen von Ester liefert, dagegen bei Anwendung des Fischer'schen Verfahrens unter allen Umständen keinen Ester giebt. Bezüglich der *Durolcarbonsäure* und der *Pentamethylbenzolcarbonsäure*, welche der Theorie nach gar keinen Ester liefern sollen, die aber nach Angaben von O. Jacobsen[1]) esterificirt sind, fand Verfasser, dafs sie sich jedenfalls nur sehr schwer esterificiren lassen. — In einer weiteren Mittheilung[2]): Ueber eine neue Behandlung des Benzolproblems, berichtete V. Meyer gemeinsam mit G. Heyl über Ergebnisse seiner Untersuchungen über Esterbildung aromatischer Säuren, welche gestatten, die Frage, ob im Benzol die Bindung

```
  C                C
C/ \\C    oder   C/ | \C
                    C
```

anzunehmen sei, in einer neuen Weise zu behandeln. Seine Versuche ergaben ja, dafs diejenigen aromatischen Säuren, welche die Gruppe

```
   COOH
    |
    C
RC/   \CR
```

enthalten, im Gegensatz zu den übrigen nicht oder sehr schwer esterificirbar sind. Diese Erscheinung ist eine specifisch aromatische, d. h. durch den aromatischen Charakter der Säuren bedingte, aber für das Verhalten der aromatischen Säuren bei der Esterbildung ist die cyklische Bindung doch nicht das allein mafsgebende Moment. Verfasser suchte nun das Molekül einer aromatischen Säure bei offener Kette gewissermafsen nachzubilden, und zwar auf zweierlei Weise, indem einmal die Bindung I:

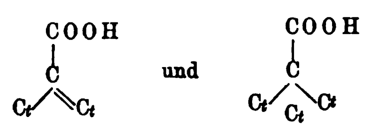


[1]) Ber. 22, 1221, 1223; JB. f. 1889, S. 1793 ff. — [2]) Ber. 28, 2776—2798.

das andere Mal die Bindung II:

COOH
|
C
C / | \ C
C

zu Grunde gelegt wurde, und zu versuchen, ob von den so erhaltenen Körpern die Säure I oder II das Verhalten einer aromatischen Säure zeigen, d. h. nicht oder schwierig esterificirbar sein werde, sobald an den beiden äufseren Kohlenstoffatomen sich kein Wasserstoff, sondern nur andere Radicale befinden. Mit anderen Worten: Verfasser suchte zwei Säuren von den Formeln



zu erhalten (C_t bedeutet ein tertiäres, d. h. nicht mit Wasserstoff verbundenes Kohlenstoffatom) und zu versuchen, ob eine von beiden und event. welche die in der aromatischen Reihe beobachtete schwierige Esterificirbarkeit zeigen werde. Diejenige Säure, bei welcher sich diese merkwürdige Erscheinung zeigte, konnte dann in gewissem Sinne als den aromatischen Säuren analog gebaut angesehen werden. Als Säure von dem Typus

COOH
|
C
C_t / | \ C_t
C_t

verwendete V. Meyer die *Triphenylessigsäure*:

COOH
|
C
C_6H_5 / | \ C_6H_5
C_6H_5

und für den zweiten Typus:

COOH
|
C
C_t / \\ C_t

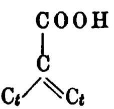
gelang ihm die Darstellung der *Triphenylacrylsäure*:

COOH
|
C
C_6H_5 / \\ $C(C_6H_5)_2$

und es konnte die Frage nun folgendermafsen präcisirt werden: Ist der aromatische Charakter einer Säure bedingt durch die Gruppirung

COOH
|
C
C_t / | \ C_t
C_t

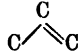
so mufs sich die Triphenylessigsäure als nicht oder schwierig esterificirbar erweisen. Ist aber das Wesen einer aromatischen Säure dadurch gegeben, dafs in derselben die Gruppirung



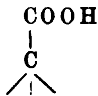
vorkommt, so mufs die Triphenylacrylsäure nicht oder nur schwierig esterificirbar sein. Das erstere würde in gewissem Sinne dafür sprechen, dafs in den aromatischen Körpern die Gruppirung

C
C / | \ C,
C

das zweite dagegen, dafs in ihnen die Gruppirung



anzunehmen wäre. Vor der Entscheidung dieser Frage schien es aber noch zweckmäfsig, festzustellen, dafs die Anlagerung von zwei tertiären Kohlenstoffatomen an die Gruppe



(welche ja beim Benzol zur Verhinderung der Esterbildung genügen) bei einer offenen Kette noch nicht ausreichend ist, wie sich dies bei der Gleichwerthigkeit der drei nicht an Carboxyl gebundenen Valenzen des in Frage kommenden Kohlenstoffatoms voraussehen liefs. Diese Frage wurde durch die Untersuchung der *Diphenylessigsäure* und der *Benzilsäure* entschieden. Beide Säuren lassen sich, wie zu erwarten war, mit Alkohol und Salzsäure in der Kälte leicht und glatt esterificiren. Jetzt wurde die Darstellung der Triphenylessigsäure und der Triphenylacrylsäure vorgenommen, und es gelang die Gewinnung der *Triphenylessigsäure* am besten folgendermafsen: Nach der Vorschrift von E. und O. Fischer[1]) wurde das Nitril dargestellt, dasselbe durch ca. 50stündiges,

---

[1]) Ann. Chem. 194, 260; JB. f. 1878, S. 479.

ununterbrochenes Kochen mit alkoholischem Kali in das Amid übergeführt und aus diesem nach der Methode von Bouveault[1]) die Triphenylessigsäure in der Weise gewonnen, dafs je 0,2 g fein gepulvertes Amid durch gelindes Erwärmen in 1 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und in diese mit Eiswasser gekühlte Lösung eine eiskalte Lösung von 0,2 g Natriumnitrit in 1 g Wasser vermittelst eines Capillarhebers ganz langsam einfliefsen gelassen wurde. Nachdem alles Nitrit so zugeflossen war, wurde langsam erwärmt und nach beendeter Stickstoffentwickelung die Triphenylessigsäure durch Zusatz von Eisstücken aus der Flüssigkeit ausgeschieden, zur Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Schwefelsäure vorsichtig wieder ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisirt. Sie wurde so in weifsen, bei 230° erweichenden und bei 255 bis 258° unter heftiger Gasentwickelung sich zersetzenden Nadeln erhalten und erwies sich in allen ihren Eigenschaften identisch mit der von E. und O. Fischer (l. c.) beschriebenen Säure. Die Darstellung der *Triphenylacrylsäure* gelang Verfasser in Gemeinschaft mit G. Heyl[2]) in dieser Weise: Durch zehnstündiges Erhitzen von Benzophenonchlorid (1 Mol.) mit frisch destillirtem Benzylcyanid (1 Mol.) auf 220° wurde das *Nitril der Triphenylacrylsäure* erhalten, welches aus Alkohol in weifsen, bei 162 bis 163° schmelzenden Nadeln krystallisirt und sich bei gelindem Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure mit tief violetter Farbe löst. Dasselbe (0,5 g) wurde durch 48stündiges Erhitzen mit einer Lösung von 1 g Kalihydrat in 6 ccm Alkohol in das bei 223° schmelzende Nädelchen darstellende *Amid* übergeführt und dieses nach dem Verfahren von Bouveault (l. c.) in die *Phenylacrylsäure* umgewandelt, welche so aus Eisessig krystallisirt in weifsen, bei 212 bis 213° schmelzenden Nadeln gewonnen wurde. Die Darstellung der Phenylacrylsäure gelang noch auf anderem Wege, nämlich durch 10stündiges Erhitzen von Benzophenonchlorid (7 g) mit Phenylessigsäure-Methyläther (4,5 g) auf 220 bis 230°, Verseifung des Reactionsproductes durch 18stündiges Kochen mit alkoholischem Kali, Zersetzen des Verseifungsproductes mit verdünnter Schwefelsäure und Trennung der so erhaltenen Phenylacrylsäure von einer Beimengung durch Extraction mit Ammoniumcarbonat, worin letztere sich als unlöslich erwies. Diese Beimengung der Phenylacrylsäure wurde als ein *Diphenylindon* (Diphenylketoinden), $C_{21}H_{14}O$, erkannt, welches aus Ligroin in dunkelorangerothen, bei 150 bis 151° schmelzenden Krystallen von lebhaftem Diamant-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 370; JB. f. 1893, S. 995 f. — [2]) Ber. 28, 1798—1799.

glanz krystallisirt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll smaragdgrüner Farbe löst, welche beim Erwärmen in Gelbroth übergeht. Bei der Esterificirung mit Alkohol und Salzsäuregas in der Kälte lieferte die Triphenylessigsäure 3,45 Proc., die Triphenylacrylsäure 22,3 Proc. Ester. Bei der Esterificirung in der Hitze gab die Triphenylessigsäure 20 Proc. und die Triphenylacrylsäure 96 Proc. der theoretischen Menge an Methylester. Offenbar besteht bei der Triphenylessigsäure die gleiche Schwierigkeit der Esterificirung durch Alkohol und Salzsäure, wie sie bei der Mesitylencarbonsäure und deren Homologen constatirt worden ist, während bei der Triphenylacrylsäure eine durch die Constitution bedingte Erschwerung der Esterbildung durchaus nicht vorhanden ist. Es zeigt sich also, dafs, bei sonst völlig ähnlicher Constitution, eine Säure der Formel

COOH
|
C
C_t / \\ C_t

leicht, dagegen eine solche der Formel

COOH
|
C
C_t / | \ C_t
C_t

äufserst schwierig esterificirbar ist, und dafs also nur die letztere, nicht aber die erstere in ihrem Verhalten bei der Esterbildung sich den zweifach orthosubstituirten Benzoësäuren analog verhält. Es besitzt also nicht die erste, sondern nur die zweite der beiden Säuren die hier in Betracht kommende specifische aromatische Eigenschaft, bei allseitiger tertiärer Bindung des die Carboxylgruppe tragenden Kohlenstoffatoms schwierig esterificirbar zu sein, und das Ergebnifs der Esterificirungsversuche deutet hiernach darauf hin, dafs in den nicht esterificirbaren Benzoësäuren die Gruppe

COOH
|
C
RC / | \ CR
C

nicht aber die Gruppe

COOH
|
C
RC / \\ CR

anzunehmen sei. Von den Benzoësäuren ergiebt sich aber der Rückschlufs auf das Benzol, dafs nach den Resultaten der Esterificirungsversuche die aromatische Natur nicht durch das Vorkommen der Gruppe

C
C/ ⫽R

bedingt wird, dafs dagegen Körper, welche die Gruppe

C
C/|\C
C

enthalten, sich in der hier untersuchten Beziehung den aromatischen Verbindungen analog erweisen. — In einem Anhange berichtete Verfasser über einige Derivate der Thymotinsäure. Da ein Kohlenstoffatom, bei welchem sämmtliche Valenzen durch verschiedene Radicale gesättigt sind, Asymmetrie zeigt und dadurch bedingte optische Activität hervorruft, so untersuchte Verfasser, ob wohl bei dem Benzol Aehnliches möglich sei, ob also Benzolderivate, in welchen der Rest C_6 mit sechs verschiedenen Gruppen in Verbindung steht, die Eigenschaften von Körpern mit asymmetrischen Atomen zeigen würden. Die Beantwortung dieser Frage, wenn sie positiv erfolgte, schien geeignet, weiteren Speculationen über die räumliche Natur des Benzols Stützen zu bieten. Verfasser suchte also Säuren von der angegebenen Constitution zu erhalten und diese dann nach den bekannten Methoden in optisch active Componenten zu spalten. Es wurden untersucht die *Nitrothymotinsäure*, $C_6(-H, -OH, -COOH, -CH_3, -C_3H_7, -NO_2)$, und die *Formyl-(Aldehydo-)thymotinsäure*, $C_6(-H, -OH, -COOH, -CH_3, -C_3H_7, -CHO)$, aber beide Säuren blieben stets inactiv, es gelang bei keiner der beiden, sie in optisch active Componenten zu spalten. Die durch Behandeln von Thymotinsäure (5 g) in Eisessiglösung (20 g) mit einer Mischung von Eisessig (20 g) und concentrirter Salpetersäure (3,75 g) in der Kälte gewonnene *Nitrothymotinsäure*, $C_{11}H_{13}O_5N$, krystallisirt aus Benzol in schönen, schwach gelb gefärbten, bei 173 bis 175° schmelzenden Blättchen und giebt mit Alkalien eine äufserst intensiv gelbe Färbung. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{12}O_5AgN$, ist ein unlöslicher Niederschlag. Die *Formylthymotinsäure*, $C_{12}H_{14}O_4$, wurde durch vier- bis fünfstündiges Kochen einer Lösung von Thymotinsäure (1 g) in 5 ccm Natronlauge (100 : 43) mit Chloroform (1,5 ccm) gewonnen. Charakteristisch sind die bei der Reaction auftretenden Farbenerscheinungen. Zuerst wird die Masse tief blauviolett, sodann schön roth und schliefslich rothbraun. Nachdem aus dem Reactionsproduct

das Chloroform durch Erwärmen verjagt, wird mit Salzsäure genau neutralisirt, nach dem Filtriren mit Salzsäure angesäuert und die saure Lösung mehrfach mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird mit saurem schwefligsauren Natrium und Wasser geschüttelt, aus der wässerigen Lösung die Formylthymothinsäure durch verdünnte Schwefelsäure ausgeschieden und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 180 bis 185°. Das *Silbersalz* hat die Formel $C_{12}H_{13}O_4Ag$. Auch die *Metaoxybenzoësäure* konnte auf keine Weise in optisch active Componenten gespalten werden. Es wurde stets wieder völlig inactive Säure erhalten. — Schliefslich veröffentlichte V. Meyer[1]) noch folgende Notizen zur Geschichte der Esterbildung und Verseifung: Bezüglich der Esterbildung der *Benzoësäure* und der *Phenylessigsäure* fand Verfasser, dafs die Phenylessigsäure ganz unvergleichlich leichter esterificirbar ist als die Benzoësäure. Die Resultate der von A. Shukoff[2]) ausgeführten Esterificirung der beiden Säuren werden in der unten stehenden Tabelle wiedergegeben:

Phenylessigsäure bei 0°				Benzoësäure bei 22°	
Menge Salzsäure auf 100 g Methylalkohol	5 Min. Proc. Ester	15 Min. Proc. Ester	30 Min. Proc. Ester	Menge Salzsäure auf 100 g Methylalkohol	1 Stunde Proc. Ester
3	46—49	—	81	20	61
15	69—71	—	—	50	66
30	76—77	81	—	70	39,7
40	79	82	—		
50	71	—	—		
106	32,5	70—76	—		

Man ersieht aus der Tabelle, dafs die Concentration der Salzsäure in der methylalkoholischen Lösung eine sehr interessante Wirkung auf die Geschwindigkeit der Esterificirung ausübt, indem eine gewisse Concentration der Salzsäure in einer bestimmten Zeit ein Maximum an Ester giebt, während man weniger Ester erhält, wenn man stärkere oder schwächere alkoholische Salzsäurelösung anwendet. Bei der Phenylessigsäure liegt das Maximum der Wirkung bei einem Salzsäuregehalt von 40, bei der Benzoësäure bei einem solchen von 50 Thln. Salzsäure in 100 g Methylalkohol.

[1]) Ber. 28, 3197—3201. — [2]) Daselbst, S. 3201—3202.

Weitere Vergrößerung des Salzsäuregehaltes führt bei beiden Säuren eine beträchtliche Verzögerung der Esterbildung herbei. Von besonderem stereochemischen Interesse erscheint die Thatsache, daſs die beiden Methylenwasserstoffe der Phenylessigsäure keine hemmende Wirkung verrathen, während eine solche sich bei den beiden Methinwasserstoffatomen der Benzoësäure zeigt, Diese Erkenntniſs stimmt vollkommen mit der Thatsache überein daſs die Mesitylencarbonsäure schwer, die Isobuttersäure und Trimethylessigsäure dagegen leicht esterificirbar sind. Es wird hierdurch wahrscheinlich, daſs die beiden Orthowasserstoffatome der Benzoësäure dem Carboxyl räumlich näher stehen als die Methylwasserstoffatome der Essigsäure und der übrigen aliphatischen Säuren. Bezüglich der Bildung der Ester und der Verseifbarkeit der Nitrile wies Verfasser darauf hin, daſs beide Erscheinungen nicht, wie vielfach angenommen wird, in dem einfachen Verhältniſs zu einander stehen, daſs die Schwierigkeit der Verseifbarkeit des Nitrils und diejenige der Esterbildung bei der zugehörigen Säure in gleichem Sinne fallen und steigen. So ergab die Untersuchung der Triphenylessigsäure und der Triphenylacrylsäure, wie schon weiter oben erwähnt, daſs die Triphenylessigsäure nur sehr schwer esterificirbar ist, während das zugehörige Nitril sich mit Eisessig und Salzsäure verseifen läſst, daſs dagegen das Nitril der leicht esterificirbaren Triphenylacrylsäure sich nur spurenweise verseifen läſst. — Mit Bezug auf die sehr schwer esterificirbaren, aber doch nicht völlig unangreifbaren Säuren, als deren Typus die *Mesitylameisensäure* gelten mag, von denen Verfasser nachgewiesen hatte, daſs sie bei 12stündiger Behandlung in der Kälte keinen Ester, dagegen bei mehrstündiger Behandlung in der Siedehitze nicht unerhebliche Mengen Ester gaben, theilte V. Meyer mit, daſs die *Mesitylameisensäure* bei einer eine Woche dauernden ununterbrochenen Behandlung in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäuregas bei 0° 26 Proc. Ester lieferte. Die bisher weder in der Kälte, noch in der Siedehitze durch Alkohol und Salzsäure esterificirbare 1, 3, 5-Trinitrobenzoësäure lieferte bei der gleichen, 14 Tage dauernden, ununterbrochenen Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure keinen Ester. — Im weiteren Verfolg seiner oben mitgetheilten Untersuchung über die Esterificirung der Benzoësäure und ihrer Ortho-, Meta- und Paraderivate hat Verfasser die Benzoësäure und deren sämmtliche isomeren monosubstituirten Derivate, welche die Gruppen CH_3, Cl, Br, J, NO_2 enthalten, auf den Zusammenhang geprüft, welcher zwischen Geschwindigkeit der Esterbildung und derjenigen der Verseifung der Ester be-

steht, wobei sich ergab, dafs in allen Fällen die o-Säuren bei Weitem am langsamsten esterificirt und die gebildeten Ester auch am langsamsten verseift werden. Schliefslich hat Verfasser die Untersuchung über das Estergesetz auch auf die höheren Alkohole ausgedehnt und gefunden, dafs auch bei Anwendung anderer Alkohole an Stelle des Methylalkohols die diorthosubstituirten Benzoësäuren nicht oder nur äufserst schwierig esterificirbar sind. *Wt.*

P. Petrenko-Kritschenko. Ueber die sterische Hinderung chemischer Reactionen [1]). — Verfasser berichtete über eine von ihm ausgeführte Untersuchung über den Einflufs der Substitution auf Ketonreactionen, worin er gezeigt hat, dafs typische Ketonreactionen, wie die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phenylhydrazin, durch die fortschreitende Substitution geschwächt werden, so dafs auf die Verbindung ($COOC_2H_5$–, R–, R–)C–CO–C(–R, –R, –$COOC_2H_5$) Phosphorpentachlorid nicht reagirt, und auf die Verbindung ($COOC_2H_5$–, R–, H–)C–CO–C(–H, –R, –$COOC_2H_5$) Phenylhydrazin ohne Wirkung bleibt, während minder substituirte Acetondicarbonsäureester mit diesen Körpern reagiren. Verfasser beobachtete dabei Reactionsbeeinflussungen durch Raumverhältnisse in der Fettreihe, wie sie seither nur in der aromatischen Reihe bekannt geworden. Der bei dieser Untersuchung vom Verfasser durch Condensation des *Methylacetondicarbonsäureesters* mit Phenylhydrazin gewonnene *Ester*, $C_{14}H_{16}N_2O_3$, schmilzt bei 129° und die aus demselben abgeschiedene *Säure*, $C_{12}H_{12}N_2O_3$, bei 169°. Diese Säure besitzt die Constitutionsformel

```
CH3—CH—CO
    |    \
    C=N—NC6H5
    |
    CH2—COOH,
```

da sie in der Hitze Kohlensäure abspaltet und bei der Destillation im Vacuum eine mit Knorr's Dimethylphenylpyrazolon identische *Base*

```
     CH3—CH—CO
          |   \
CH3—C=N—NC6H5,
```

giebt, welche bei 120° schmilzt und bei der Oxydation *Bisdimethylphenylpyrazolon* liefert. In dem durch Condensation des Phenylhydrazins mit Methylacetondicarbonsäureester erhaltenen *Hydrazon*

```
CH3—CH—COOC2H5
    |
    C=N—NHC6H5
    |
    CH2—COOC2H5
```

[1]) Ber. 28, 3203—3206.

findet also der Ringschlufs ausschliefslich an der Seite statt, wo schon ein Substituent vorhanden ist. Also ein drei Kohlenstoffatome und zwei Stickstoffatome enthaltender Ring verhält sich in Betreff des durch Substitution bedingten leichteren Ringschlusses ebenso wie die Anhydridformen der Bernstein-, Glutar- und Lävulinsäuren und die Aethylenoxydringe. Hieran anschliefsend bemerkt Verfasser noch zu der Arbeit von V. Meyer[1]) über eine neue Behandlung des Benzolproblems, worin derselbe ausführt, dafs man die Abwesenheit der Aetherificirungsfähigkeit auch bei den fetten Säuren erwarten mufs, deren Structur durch eine der Formeln:

```
      COOH                COOH
     /                   /
    C        oder       C
  //  \               / | \
CR₂    CR₂         CR₂ CR₂ CR₂
```

ausgedrückt ist, je nachdem man für das Benzol die Formel von Kekulé oder die Diagonalformel annimmt, dafs er V. Meyer's Annahme, dafs die Triphenylacrylsäure und die Triphenylessigsäure diesen Formeln entsprechen, bezweifelt. Nach Ansicht des Verfassers sind die Triphenylacrylsäure und Triphenylessigsäure den Formeln

```
C<COOH                ,COOH
||  R        und    C≤
CR₂                   R₃
```

entsprechend constituirt und sind nach ihrer Structur den aromatischen Verbindungen nicht so nahe verwandt, wie V. Meyer annimmt. Anormale Eigenschaften der erwähnten Verbindungen hängen nicht von ihrer Structur ab, sondern eher von der Raumerfüllung der Radicale, was daraus erhellt, dafs die Verbindungen von demselben Typus, aber mit anderen Radicalen, z. B (CH_3–, CH_3–, CH_3–)C–COOH und

```
        COOH          COOH
         |             |
$CH_3$—C—$CH_2$—$CH_2$—C—$CH_3$
         |             |
        COOH          COOH
```

sich ganz normal verhalten. Schliefslich bemerkt Verfasser noch, dafs man auf Grund der Entdeckung des ähnliches Einflusses der Substitutionen in Chinonen und Benzoësäuren, sowie zu Folge der Beobachtungen des Verfassers über Acetondicarbonsäureester, die anormale Aetherificationsfähigkeit nicht nur bei den Säuren

---

[1]) Ber. 28, 2776, siehe das vorangehende Referat.

$$C(COOH)(CH_3)=CR_2 \quad \text{und} \quad COOH-C(CR_3)(CR_3)(CR_3),$$

sondern auch bei der Säure $R_3C-C(COOH)(R)-CR_3$ erwarten kann. *Wt.*

H. Goldschmidt. Ueber die Esterificirung durch alkoholische Salzsäure[1]). — Verfasser bestimmte den Einfluſs der Salzsäureconcentration auf die Esterificirungsgeschwindigkeit der *Benzoësäure* in äthylalkoholischer Lösung, den Einfluſs von Wasserzusatz auf die Geschwindigkeit, die Beeinflussung der Geschwindigkeit bei Ersatz der Salzsäure durch andere Säuren, sowie die Esterificirungsgeschwindigkeiten einer Reihe *substituirter Benzoësäuren.* Die Ergebnisse seiner Untersuchung lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen: Die Esterificirungsgeschwindigkeit der *Benzoësäure* ist bei Anwendung verdünnter Salzsäurelösungen proportional der Concentration der Salzsäure. Wasserzusatz verlangsamt die Esterificirung in hohem Maſse. Bromwasserstoff beschleunigt die Esterbildung ungefähr ebenso stark wie Chlorwasserstoff. Pikrinsäure wirkt viel schwächer als die Halogenwasserstoffsäuren. Die *substituirten Benzoësäuren* werden durch alkoholische Salzsäure verschieden schnell esterificirt. Die Orthosubstitutionsproducte besitzen stets eine kleine Esterificirungsgeschwindigkeit. Die *Phenylessigsäure* besitzt der Benzoësäure und ihren Substitutionsproducten gegenüber eine äuſsert groſse Esterificirungsgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeitsconstante K der Esterificirung bei Anwendung einer Normalsalzsäure (36,5 g in 1000 ccm Alkohol) wurde für Benzoësäure zu 0,0428, für o-Toluylsäure zu 0,0111, für m-Toluylsäure zu 0,0470, für p-Toluylsäure zu 0,0241, für Phenylessigsäure zu 3,33, für o-Brombenzoësäure zu 0,0203, für m-Brombenzoësäure zu 0,0553, für p-Brombenzoësäure zu 0,0450?, für o-Nitrobenzoësäure zu 0,0028, für m-Nitrobenzoësäure zu 0,0296, für p-Nitrobenzoësäure zu 0,0261 und für Salicylsäure zu 0,0021 bestimmt. *Wt.*

E. Fischer und A. Speier. Darstellung der Ester[2]). — Die Verfasser haben eine Reihe von Beobachtungen über die *esterificirende Wirkung verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure auf organische Säuren in methyl- und äthylalkoholischer Lösung* tabellarisch

---

[1]) Ber. **28**, 3218—3227. — [2]) Daselbst, S. 3252—3258.

zusammengestellt. Sie fanden, dafs bei der *α-Naphtoësäure*, *Phenylessigsäure* und *Zimmtsäure* die Esterbildung fast genau so verläuft wie bei der *Benzoësäure*. Für die *Crotonsäure* ist ebenso wie für die Zimmtsäure die Veresterung durch Schwefelsäure vorzuziehen. Bei der *Salicylsäure* steigt die Ausbeute an Ester mit der Concentration der Säure. Die Darstellung des *Glycolsäure-Aethylesters* gelingt bei Anwendung von 1 proc. alkoholischer Salzsäure recht gut. Bei der Brenztraubensäure bietet der Zusatz der Mineralsäure keinen Vortheil bei der Esterificirung. Bei *Lävulinsäure*, *Bernsteinsäure* und *Fumarsäure* wirkt die 1 proc. Salzsäure recht gut. Dagegen ist bei der *Citronensäure* 3 proc. Salzsäure oder 10 proc. Schwefelsäure anzuwenden. Auch bei der *Phtalsäure* ist die stärkere Mineralsäure vortheilhafter. Verhältnifsmäfsig leicht geht unter denselben Bedingungen die Esterificirung der *Terephtalsäure* vor sich. Bei der *Aepfelsäure* und *Weinsäure* giebt die 1 proc. Salzsäure fast ebenso gute Resultate. Die Esterificirung der *Schleimsäure* durch Behandeln mit Alkohol unter Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure wird durch die geringe Löslichkeit der Schleimsäure sehr erschwert, weshalb hier das Verfahren von Malaguti [1]), „Lösen der Schleimsäure in warmer concentrirter Schwefelsäure und Eintragen in Alkohol", vorzuziehen ist. Die Verfasser ziehen aus den von ihnen hier gemachten Beobachtungen den Schlufs, dafs von den gewöhnlichen Esterificirungsmethoden keine einzige für alle Fälle zu empfehlen ist, dafs es vielmehr erforderlich ist, für jede einzelne Säure die günstigsten Esterificirungsbedingungen besonders zu ermitteln. Wo aber die Anwendung der verdünnten alkoholischen Mineralsäure gute Ausbeute liefert, hat dies Verfahren den Vortheil, dafs der überschüssige Alkohol leicht zurück zu gewinnen ist, und dafs die Entfernung der Mineralsäure keine Schwierigkeiten bietet. Insbesondere ist dies Verfahren dort zu empfehlen, wo concentrirte Mineralsäuren die Producte zerstören können. *Wt.*

H. Salkowski. Ueber Esterbildung bei aromatischen Amidosäuren [2]). — Verfasser fand, dafs das Chlorhydrat der p-Amidophenylessigsäure beim Kochen mit Aethylalkohol in das *Chlorhydrat des p-Amidophenylessigsäure-Aethyläthers*, $C_6H_4\underset{[1]}{(NH_2)}\underset{[4]}{(CH_2-COOC_2H_5)}$, übergeht. Der aus dem Chlorhydrat durch Natriumcarbonat abgeschiedene *p-Amidophenylessigsäure-Aethyläther* stellt einen farblosen, bei 49,5° schmelzenden Körper dar. Während

[1]) Ann. chim. phys. [2] 63, 86. — [2]) Ber. 28, 1917—1923.

100 Thle. 94 proc. Alkohols 3,12 Thle. des Chlorhydrats der p-Amidophenylessigsäure lösen, zeigt das Chlorhydrat des p-Amidophenylessigsäure-Aethyläthers eine dreimal so grofse Löslichkeit. Von ihm lösen sich nämlich 9,73 Thle. in 100 Thln. Alkohol. Beim Kochen des Chlorhydrats der p-Amidophenylessigsäure mit Methylalkohol entsteht in analoger Weise das *Chlorhydrat des p-Amidophenylessigsäure-Methyläthers*, $C_6H_4(NH_2)(COOCH_3).HCl$. Der aus demselben abgeschiedene *p-Amidophenylessigsäure-Methyläther* stellt ein nicht zum Erstarren zu bringendes Oel dar. Das durch Kochen des Chlorhydrats der p-Amidophenylessigsäure mit normalem Propylalkohol gewonnene *Chlorhydrat des p-Amidophenylessigsäure-Propyläthers*, $C_6H_4(NH_2)(CH_2COOC_3H_7).HCl$, bildet weifsliche Schüppchen. Der aus demselben als Oel abgeschiedene *p-Amidophenylessigsäure-Propyläther* konnte nicht vollkommen zum Erstarren gebracht werden. Das in analoger Weise dargestellte *Chlorphenylessigsäure-Propyläther* konnte nicht vollkommen zum Erstarren gebracht werden. Das in analoger Weise dargestellte *Chlorhydrat des p-Amidophenylessigsäure-Amyläthers*, $C_6H_4(NH_2)(CH_2COOC_5H_{11})$ $.HCl$, erscheint in feinen, verfilzten Nadeln. Der freie *p-Amidophenylessigsäure-Amyläther* ist auch ein Oel wie der Methyl- und Propyläther. Das Chlorhydrat der m-Amidophenylessigsäure verhält sich ganz ebenso wie das Chlorhydrat der p-Verbindung. Beim Kochen mit Alkohol giebt es das *Chlorhydrat des m-Amidophenylessigsäure-Aethyläthers*, welches hübsche, nadelförmige Krystalle bildet. Der *m-Amidophenylessigsäure-Aethyläther* ist ein Oel. Im Weiteren fand Verfasser, dafs das Chlorhydrat der m-Amidobenzoësäure beim Kochen mit Alkohol nicht esterificirt wird. Auch bei der o- und p-Amidobenzoësäure tritt beim Erhitzen ihrer salzsauren Salze mit Alkohol keine Esterbildung ein. Der bisher nicht beschriebene *p-Amidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4(NH_2)$ $COOC_2H_5$, bildet kleine, bei 89 bis 90° schmelzende Nädelchen, sein *Chlorhydrat*, $C_6H_4(NH_2)(COOC_2H_5).HCl$, feine, seideglänzende Nadeln. Beim Kochen mit Alkohol wird das Chlorhydrat der p-Amidohydrozimmtsäure in den *salzsauren p-Amidohydrozimmtsäure-Aethyläther*, $\underset{[1]}{C_6H_4}(NH_2)(\underset{[4]}{CH_2}-CH_2-COOC_2H_5).HCl$, übergeführt. Der aus diesem abgeschiedene, freie *p-Amidohydrozimmtsäure-Aethyläther* ist ölig und erstarrt erst beim Abkühlen unter 0° undeutlich krystallinisch. Der in gleicher Weise gewonnene *salzsaure p-Amidohydrozimmtsäure-Amyläther* bildet Nadeln, der aus demselben dargestellte freie *p-Amidohydrozimmtsäure-Amyläther* ist ölig. Die Versuche mit m-Amidohydrozimmtsäure sind noch nicht

beendet. Die p-Amidozimmtsäure wird beim Kochen ihres Chlorhydrats mit Alkohol zwar verändert, die Analyse des hierbei sich bildenden amorphen Körpers gab aber für den salzsauren p-Amidozimmtsäure-Aethyläther einen zu hohen Chlorgehalt. Dagegen wurde aus der m-Amidozimmtsäure beim Kochen ihres Chlorhydrats mit Alkohol der *salzsaure m-Amidozimmtsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(CH{=}CH{-}COOC_2H_5)_{[3]}.HCl$, gewonnen. Die o-Amidozimmtsäure verhält sich wie ihre Isomeren. Der freie *o-Amidozimmtsäure-Aethyläther* ist bis jetzt nur als Oel erhalten worden. Weitere Versuche zeigten, dafs ebenso wie das Chlorhydrat, so auch das Bromhydrat, Jodhydrat und Nitrat der p-Amidophenylessigsäure beim Kochen mit Alkohol esterificirt werden. Schliefslich wurde bei der p-Amidophenylessigsäure noch festgestellt, dafs beim Kochen ihres Chlorhydrats mit Alkohol fast zwei Drittel der Amidosäure esterificirt werden. Die Versuche ergeben, dafs aromatische Amidosäuren, welche das Carboxyl nicht direct an den Benzolkern gebunden enthalten, beim Kochen ihrer neutralen, chlorwasserstoffsauren, bromwasserstoffsauren, jodwasserstoffsauren und salpetersauren Salze mit den gesättigten einatomigen Alkoholen der Fettreihe zum gröfsten Theil in die entsprechenden Ester verwandelt werden, wobei die Stellung der Amidogruppe zur kohlenstoffhaltigen Seitenkette ohne bemerkbaren Einflufs ist. *Wt.*

J. J. Sudborough. Diorthosubstituirte Benzoësäuren I. Substituirte Benzoylchloride [1]). — Verfasser untersuchte das Verhalten halogensubstituirter *Benzoylchloride* beim Erhitzen mit verdünnter Alkalilauge und fand, dafs die Benzoylchloride, welche in keiner der beiden Orthostellungen substituirt sind, durch verdünnte Alkalilauge sehr leicht zersetzt werden, und zwar erfolgt die Zersetzung fast augenblicklich bei dem Siedepunkte der Alkalilauge. Dagegen erwiesen sich die Benzoylchloride, welche ein Bromatom in einer Orthostellung enthielten, gegen Alkali relativ beständiger. So werden o-Brom- und 2-4-Dibrombenzoylchlorid erst nach zwei bis drei Minuten langem Kochen mit Alkali zersetzt. Die Benzoylchloride, welche beide Orthostellungen durch Brom substituirt enthielten, zeigten sich als besonders beständig, indem sie erst durch lang andauerndes Kochen mit Natronlauge in die correspondirenden Natriumsalze übergeführt wurden. Schliefslich scheint, wenn in den beiden Orthostellungen zur COCl-Gruppe schon Substitution stattgefunden hat, auch die weitere Einführung von

[1]) Chem. Soc. J. 67, 587—601.

Bromatomen in den Benzolkern die Beständigkeit des Säurechlorids noch zu erhöhen. Das durch Erhitzen von o-Brombenzoësäure mit Phosphorpentachlorid dargestellte *o-Brombenzoylchlorid*, (COCl : Br = 1 : 2), krystallisirt in farblosen, bei ca. 11° schmelzenden und bei 245° (uncorr.) siedenden Nadeln und wird erst nach zwei Minuten langem Kochen mit 8 proc. Natronlauge (20 ccm auf 0,5 g) vollständig zersetzt. Der aus dem Chlorid durch Kochen desselben mit Methylalkohol im Ueberschufs gewonnene *o-Brombenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_4BrCOOCH_3$, bildet ein bei 250° (uncorr.) siedendes farbloses Oel, und das durch Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf das Chlorid erhaltene *o-Brombenzamid*, $C_6H_4BrCONH_2$, erscheint in seideglänzenden, bei 155° schmelzenden Nadeln. Das ein farbloses, bei 0° nicht erstarrendes, bei 243° (uncorr.) siedendes Oel darstellende *m-Brombenzoylchlorid* (COCl : Br = 1 : 3) wird durch 8 proc. siedende Natronlauge (20 ccm auf 0,5 g) fast augenblicklich zersetzt. Der *m-Brombenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_4BrCOOCH_3$, krystallisirt in farblosen, bei 31° schmelzenden Tafeln, und das *m-Brombenzamid*, $C_6H_4BrCONH_2$, in glänzenden, bei 151° schmelzenden Tafeln. Das am leichtesten durch Erhitzen fein gepulverter p-Brombenzoësäure mit der erforderlichen Menge Phosphorpentachlorid und Destillation des Reactionsproducts unter vermindertem Druck gewonnene *p-Brombenzoylchlorid* (COCl : Br = 1 : 4) siedet unter 50 mm Druck bei 154 bis 155°, krystallisirt in kleinen, bei 39 bis 40° schmelzenden Nadeln und zersetzt sich sofort beim Siedepunkt der 8 proc. Natronlauge. Der *p-Brombenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_4BrCOOCH_3$, bildet grofse, glänzende, bei 78° schmelzende, prismatische Tafeln, und das *p-Brombenzamid*, $C_6H_4BrCONH_2$, lange, farblose, bei 186° schmelzende Nadeln. Das *2,4-Dibrombenzoylchlorid* (COCl : Br : Br = 1 : 2 : 4) krystallisirt aus Petroläther in gelblichen, harten, bei 48 bis 49° schmelzenden, in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Prismen und wird durch drei Minuten langes Kochen mit 8 proc. Natronlauge (20 ccm auf 0,5 g) vollständig zersetzt. Der aus dem Chlorid dargestellte *2,4-Dibrombenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_3Br_2COOCH_3$, erscheint in kleinen, in allen organischen Lösungsmitteln äufserst leicht löslichen, bei 33° schmelzenden Nadeln. Das *3,5-Dibrombenzoylchlorid* (COCl : Br : Br = 1 : 3 : 5) wurde durch Umwandlung der Dibrom-p-amidobenzoësäure durch Kochen mit Alkohol unter gleichzeitigem Einleiten von salpetriger Säure in die bei 209° schmelzende 3,5-Dibrombenzoësäure und Behandeln derselben mit Phosphorpentachlorid erhalten. Es siedet unter 45 mm Druck bei 189°, bildet kleine farblose, bei

41° schmelzende, in allen organischen Solventien leicht lösliche Nadeln und zersetzt sich sofort beim Erhitzen mit 8 proc. Natronlauge (20 ccm auf 0,5 g). Der aus dem Chlorid gewonnene *3,5-Dibrombenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_3Br_2COOCH_3$, stellt bei 63° schmelzende, in Aether, Alkohol und Benzol leicht lösliche prismatische Nadeln, das *3,5-Dibrombenzamid*, $C_6H_3Br_2CONH_2$, glänzende, bei 187° schmelzende Tafeln dar. Das in grofsen, bei 46° schmelzenden, in allen organischen Solventien leicht löslichen, prismatischen Tafeln erscheinende *2,6-Dibrombenzoylchlorid* (COCl : Br : Br = 1 : 2 : 6) wird erst durch 35 Minuten langes Kochen mit 8 proc. Natronlauge (20 ccm auf 0,5 g) vollständig zersetzt, ist also beständiger als alle anderen oben beschriebenen Verbindungen. Der aus demselben dargestellte *2,6-Dibrombenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_3Br_2COOCH_3$, krystallisirt in farblosen, glänzenden, in Alkohol, Aether und Petroläther leicht löslichen, bei 78° schmelzenden Tafeln und das *2,6-Dibrombenzamid*, $C_6H_3Br_2CONH_2$, in harten, bei 192° nach vorherigem Erweichen schmelzenden, prismatischen Nadeln. Das *3,4,5-Tribrombenzoylchlorid* (COCl : Br : Br : Br = 1 : 3 : 4 : 5) wurde ans der Dibrom-p-amidobenzoësäure durch Ersatz der Amidogruppe durch Brom [1]) gewonnen. Zur Erlangung einer guten Ausbeute mufs ein grofser Ueberschufs an Natriumnitrit verwendet, darf die Temperatur bei der Diazotirung nicht zu niedrig gehalten, und mufs die Diazolösung in die heifse Kupferbromidlösung eingegossen werden. Die so erhaltene Tribrombenzoësäure bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Benzol lange, farblose, bei 235° schmelzende Nadeln, und das aus ihr durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid dargestellte *3,4,5-Tribrombenzoylchlorid* krystallisirt aus Petroläther in Büscheln gelblicher, bei 83° schmelzender Nadeln und zersetzt sich mit 8 proc. Natronlauge (20 ccm bei 0,5 g) sofort, wenn die Flüssigkeit ins Kochen kommt. Der *3,4,5-Tribrombenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_2Br_3COOCH_3$, bildet lange, bei 154° schmelzende Nadeln, der *3,4,5-Tribrombenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_2Br_3COOC_2H_5$, prismatische, bei 126° schmelzende Nadeln und das *3,4,5-Tribrombenzamid*, $C_6H_2Br_3CONH_2$, kleine, bei 210° schmelzende Nadeln. Das *2,4,6-Tribrombenzoylchlorid* (COCl : Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6) wurde aus der durch Eliminirung der Amidogruppe mittelst Aethylnitrits [2]) aus der Tribrom-m-amidobenzoësäure gewonnenen, aus Benzol in kleinen, harten, bei 187° schmelzenden Nadeln krystalli-

---

[1]) Sudborough, Ber. 27, 512; JB. f. 1894, S. 1472. — [2]) Volbrecht, Ber. 10, 1708; JB. f. 1877, S. 734.

sirenden 2,4,6-Tribrombenzoësäure erhalten. Es bildet, aus Petroläther krystallisirt, lange, farblose, in allen organischen Solventien leicht lösliche, bei 47° schmelzende, prismatische Tafeln und wird erst durch 45 Minuten langes Kochen mit 8 proc. Natronlauge (20 ccm auf 0,5 g) zersetzt. Der aus dem Chlorid gewonnene *2,4,6-Tribrombenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_2Br_3COOCH_3$, erscheint in Nadeln vom Schmelzpunkte 67° und das *2,4,6-Tribrombenzamid*, $C_6H_2Br_3CONH_2$, in feinen, farblosen, bei 193° schmelzenden Nadeln. Die 2,3,4,6-Tetrabrombenzoësäure wurde nach den Angaben von Meyer und Sudborough[1]) dargestellt, wobei nur zu beobachten ist, dafs einen Ueberschufs an Natriumnitrit zu verwenden nicht nöthig ist, da sich die Tribromamidosäure sehr leicht diazotiren läfst, und dafs die Diazolösung in die kalte Kupferbromidlösung eingetragen werden mufs. Sie bildet kleine, farblose, bei 179° schmelzende Nadeln und wurde durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in das *2,3,4,6-Tetrabrombenzoylchlorid*, (COCl : Br : Br : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6) übergeführt, welches aus Petroläther in farblosen, bei 58° schmelzenden, in Aether, Benzol, Petroläther und heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwerer löslichen, würfelähnlichen Prismen krystallisirt und durch einstündiges Erhitzen mit 8 proc. Natronlauge (20 ccm auf 0,5 g) nur sehr unvollständig zersetzt wird. Der *2,3,4,6-Tetrabrombenzoësäure-Methyläther*, $C_6HBr_4COOCH_3$, welcher nicht aus dem Chlorid durch Kochen mit Methylalkohol, wohl aber aus dem Silbersalz durch Behandeln mit Jodmethyl erhalten wurde, bildet Büschel harter, bei 77° schmelzender, prismatischer Nadeln. Die nach dem Verfahren von Benfey[2]) aus reinem 2,6-Dinitrotoluol dargestellte Di-o-nitrobenzoësäure, welche farblose, in Wasser leicht lösliche, bei 202° schmelzende Nadeln bildet, wurde durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in das *2,6-Dinitrobenzoylchlorid* ($COCl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6$) umgewandelt, welches in gelblichen, bei 98° schmelzenden Tafeln erscheint und beim Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt wird. Die Zersetzung durch verdünnte Natronlauge konnte wegen auftretender Nebenerscheinungen nicht verfolgt werden. Der *2,6-Dinitrobenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_3(NO_2)_2COOCH_3$, stellt glänzende, in siedendem Alkohol lösliche, in kaltem Alkohol nicht lösliche, bei 147° schmelzende Tafeln dar. Das endlich durch Erhitzen von Trinitrobenzoësäure mit Phosphorpentachlorid dargestellte *2 : 4 : 6 - Trinitrobenzoylchlorid*

---

[1]) Ber. 27, 1583; JB. f. 1894, S. 1421. — [2]) Ber. 27, 3148; JB. f. 1894, S. 1423.

($COC:NO_2:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$) krystallisirt aus Benzol in gut ausgebildeten, bei 158° schmelzenden, in Aether schwer, in Petroläther nicht löslichen Tafeln und wird von siedendem Wasser nur sehr schwierig zersetzt. In Natronlauge ist es in der Wärme mit tiefrother Farbe leicht löslich. Der aus dem Chlorid gewonnene *2,4,6-Trinitrobenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_2(NO_2)_3COOCH_3$, bildet gelbliche, bei 157° schmelzende, prismatische Tafeln, und der *2,4,6-Trinitrobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_2(NO_2)_3COOC_2H_5$, erscheint in gelblichen, in Alkohol und Aether nur wenig löslichen, bei 155° schmelzenden Tafeln. *Wt.*

A. Haller. Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige Säuren und Aether [1]). — Verfasser versuchte vergeblich das bis jetzt noch unbekannte *Anhydrid der Cyanessigessigsäure* darzustellen. An Stelle desselben erhielt er beim Vermischen gleicher Moleküle *Cyanessigsäure* und *Phenylisocyanat* mit einander schon in der Kälte unter Kohlensäureentwickelung das in weifsen, perlmutterglänzenden, bei 199° schmelzenden Blättchen krystallisirende *Cyanacetanilid*, $(CN)CH_2CONHC_6H_5$. Das bis jetzt ebenfalls noch nicht bekannte *Anhydrid der Methylsalicylsäure* wurde auch vergeblich darzustellen versucht. Bei der Einwirkung von *Phenylisocyanat* auf *Methylsalicylsäure* bei 120° entstand unter Kohlensäureentwickelung das bei 62° schmelzende *Methylsalicylanilid*, $C_6H_4(-OCH_3, -CONHC_6H_5)$. Beim Erhitzen aber der mit der Methylsalicylsäure isomeren *Anissäure* mit *Phenylisocyanat* auf ungefähr 120° wurde unter Kohlensäureentwickelung *Anissäureanhydrid* in weifsen, bei 98 bis 99° schmelzenden Krystallen neben symmetrischem Diphenylharnstoff erhalten. Erhitzt man aber das Gemisch von Anissäure und Phenylisocyanat bis auf 180 bis 190°, so entsteht auch hier unter Kohlensäureentwickelung das weifse, perlmutterglänzende, bei 168 bis 169° schmelzende Blättchen darstellende *Anisanilid (p-Methoxybenzanilid)*. Bei der Einwirkung von *Phenylisocyanat* auf *Mandelsäure (Phenylglycolsäure)* liefs sich die Bildung verschiedener Producte erwarten, je nachdem von der letzteren die Hydroxyl- oder Carboxylgruppe, oder auch beide in Reaction traten. Es wurde aber nur das in rautenförmigen, weifsen, bei 145 bis 146° schmelzenden Blättchen krystallisirende *Mandelsäureanilid (Phenylglycolsäureanilid)*, $C_6H_5CH(OH)CONHC_6H_5$, erhalten. Die *Benzoylbenzoësäure*, für welche Haller und Guyot [2]) zur Erklärung gewisser Reactionen einmal die Formel eines Lacton-

[1]) Compt. rend. 121, 189—193. — [2]) Daselbst 119, 140; JB. f. 1894, S. 1544.

alkohols, $C_6H_4[-C(-OH,-C_6H_4)-,-CO-)O$, und ferner die Formel einer Ketonsäure, $C_6H_4(-COC_6H_5, -COOH)$, aufgestellt haben, reagirt dagegen mit Phenylisocyanat je nach den Versuchsbedingungen nach beiden Formeln, nämlich einerseits unter Bildung eines Phenylcarbaminsäureäthers und andererseits unter Anhydridbildung. Ersterer entsteht beim Behandeln von Benzoylbenzoësäure in einer Lösung von Aether und Petroläther in der Kälte mit der berechneten Menge Phenylisocyanat, ist aber sehr unbeständig. Erhitzt man aber das Gemisch von trockener, gepulverter Benzoylbenzoësäure mit Phenylisocyanat auf dem Wasserbade, so erhält man *o-Benzoylbenzoësäureanhydrid* in schönen, durchsichtigen, rautenförmigen, bei 140 bis 141° schmelzenden Krystallen neben symmetrischem Diphenylharnstoff. Beim Erhitzen endlich von *Weinsäure-Diäthyläther* in Benzinlösung mit Phenylisocyanat auf 130° wurde die *Verbindung* $(C_2H_5OCO-CHO-CO-NHC_6H_5)$ $(C_2H_5OCO-CHO-CO-NHC_6H_5)$ erhalten. Dieselbe krystallisirt aus Benzol in weifsen, bei 164° schmelzenden Nadeln, und ihre Chloroformlösung ($^1/_{20}$ Mol.) besitzt ein molekulares Drehungsvermögen von $\alpha_D = -61{,}56°$. *Wt.*

A. Haller. Einwirkung von Phenylcyanat auf Campholsäure, Campholcarbonsäure und die Phtalsäuren [1]. — Unter 100° wirkt Carbanil auf Campholsäure unter Bildung von Campholsäureanhydrid, $(C_{10}H_{17}O)_2O$ (Schmelzp. 55 bis 56°), Kohlensäure und Diphenylharnstoff ein. Beim Erhitzen auf 150 bis 160° entsteht *Campholsäureanilid*, $C_{10}H_{17}O.NH.C_6H_5$ (Schmelzp. 90 bis 91°). Die Säure reagirt also hierbei wie die übrigen früher untersuchten einbasischen Säuren. Die *Campholcarbonsäure*,

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CO_2H,\end{matrix}$$

liefert mit Phenylisocyanat bei 150 bis 170° das bei 222 bis 223° schmelzende *Dianilid*,

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2.CO.NH.C_6H_5\\CO.NH.C_6H_5,\end{matrix}$$

welches von Kalilauge beim Erwärmen in *Monoanilid*,

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CO.NH.C_6H_5,\end{matrix}$$

vom Schmelzp. 203° übergeht. Die *Isophtalsäure* verhält sich der Campholcarbonsäure ähnlich, indem es ein *Dianilid*, schmelzend gegen 250°, giebt. Die Terephtalsäure bleibt selbst bei einer

[1]) Compt. rend. 120, 1326—1329.

Temperatur von 210° intact. Die Orthophtalsäure liefert, wie früher nachgewiesen wurde, erst Anhydrid und dann Phenylphtalimid,

$$C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>N . C_6H_5.$$

Ht.

Th. Curtius. Hydrazide und Azide organischer Säuren. VIII. Abhandlung. A. Struve und R. Radenhausen. Ueber Azide substituirter Benzoësäuren [1]). — Nach den Untersuchungen der Verfasser erhält man die Säureester des Stickstoffwasserstoffs, aufser durch die bekannte Einwirkung von Essigsäure und Natriumnitrit auf primäre Säurehydrazide, auch durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf diese Hydrazide, wobei neben dem Benzazid dann Anilinsalz entsteht. Die substituirten Benzazide sind in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösliche Verbindungen von theilweise stechendem Geruch, welche beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt mehr oder weniger heftig verpuffen. Beim Kochen mit Natronlauge zerfallen sie, analog dem Benzazid, in Stickstoffnatrium und die betreffenden substituirten Benzoësäuren. Beim Kochen mit Wasser liefern sie Stickstoff, Kohlensäure und den betreffenden substituirten Harnstoff, beim Kochen mit Alkohol werden sie unter Stickstoffentwickelung in Urethan übergeführt. *m-Nitrobenzazid*, $C_6H_4(NO_2)CON_3$, einmal durch Behandeln einer Lösung von m-Nitrobenzhydrazid in sehr verdünnter Salpetersäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit in wässeriger Lösung und ferner auch neben Anilinsulfat durch Einwirkung von Diazobenzolsulfat auf m-Nitrobenzhydrazid dargestellt, bildet weifse, bei 68° schmelzende, beim Erhitzen verpuffende, in Wasser nicht, in Aether, Benzol, Alkohol und Eisessig leicht lösliche Blättchen. Beim Kochen mit Wasser wird es in das *Di-m-nitrocarbanilid*, $[C_6H_4(NO_2)NH-, C_6H_4(NO_2)NH-]CO$, übergeführt, welches aus Alkohol oder Eisessig in hellgelben, bei 234° schmelzenden Nädelchen krystallisirt und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 130° unter Wasseraufnahme glatt in 2 Mol. m-Nitroanilin und Kohlensäure zerfällt. Beim Kochen des Di-m-nitrocarbanilids mit Essigsäureanhydrid im Ueberschufs entsteht glatt das bei 142° schmelzende *m-Nitroacetanilid*. Durch Behandeln mit warmer, concentrirter Salpetersäure wird das Di-m-nitrocarbanilid in das gelbe Nädelchen darstellende *Tetranitrocarbanilid*, $[C_6H_3(NO_2)_2NH-, C_6H_3(NO_2)_2NH]CO$, übergeführt. Das m-Nitro-

[1]) J. pr. Chem. [2] 52, 227—242; vgl. die Referate über die beiden ersten Abhandlungen im JB. f. 1894, S. 1462 ff.

benzazid liefert beim Kochen mit absolutem Alkohol unter Stickstoffentwickelung das gelbe, bei 56° schmelzende, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser fast nicht lösliche Nädelchen darstellende *m-Nitrophenyläthylurethan*, $C_6H_4(NO_2)NHCOOC_2H_5$, welches beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 120° oder auch beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Kohlensäure, Alkohol und bei 109° schmelzendes m-Nitranilin zerfällt. Das durch Diazotiren von o-Nitrobenzhydrazid mit der berechneten Menge Natriumnitrit in wässeriger Lösung und ebenso durch Einwirkung von Diazobenzolsulfat auf o-Nitrobenzhydrazid gewonnene *o-Nitrobenzazid*, $C_6H_4(NO_2)CON_3$, krystallisirt aus Aether in gelben, bei 36° schmelzenden, in Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslichen Prismen. Das in analoger Weise dargestellte *p-Nitrobenzazid*, $C_6H_4(NO_2)CON_3$, bildet farblose, bei 69° schmelzende Blättchen, welche ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die Metaverbindung. Das ebenso wie die m-Verbindung dargestellte *Di-p-nitrocarbanilid*, $[C_6H_4(NO_2)NH-, C_6H_4(NO_2)NH-]CO$, krystallisirt aus Alkohol in citronengelben, verfilzten, über 260° schmelzenden, in Wasser und kalter, concentrirter Salpetersäure unlöslichen Nädelchen und giebt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 130° bei 147° schmelzendes p-Nitranilin. Beim Kochen des Di-p-nitrocarbanilids mit Essigsäureanhydrid entsteht bei 207° schmelzendes p-Nitracetanilid. Das in gleicher Weise wie die m-Verbindung erhaltene *p-Nitrophenyläthylurethan*, $C_6H_4(NO_2)NHCOOC_2H_5$, bildet feine, gelbe, seideglänzende, bei 129° schmelzende Nadeln und giebt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre und beim Kochen mit concentrirter Natronlauge p-Nitranilin. Das durch Kochen von o-Brombenzoësäureester (4,3 g) mit Hydrazinhydrat (1,5 g) und Fällen mit Wasser gewonnene *o-Brombenzhydrazid*, $C_6H_4BrCONHNH_2$, krystallisirt aus Benzol in farblosen, bei 153° schmelzenden, in Wasser wenig, in Alkohol und heifsem Benzol leichter löslichen Nadeln. Das entsprechende Azid ist noch nicht untersucht. Das *m-Oxybenzhydrazid*, $C_6H_4(OH)CONHNH_2$, aus m-Oxybenzoësäure Aethyläther und Hydrazinhydrat dargestellt, bildet weifse, bei 150° schmelzende, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether, Chloroform und Benzol nicht lösliche Krystalle. Beim Schütteln in wässeriger Lösung mit Benzaldehyd liefert es das bei 205° schmelzende *Benzal-m-oxybenzoylhydrazin*, $C_6H_4(OH)CONHN{=}HCC_6H_5$. Das durch Diazotiren von m-Oxybenzhydrazid in wässeriger, mit etwas Salpetersäure versetzter Lösung mit Natrium-

nitrit und ebenso durch Einwirkung von Diazobenzolsulfat auf m-Oxybenzhydrazid erhaltene *m-Oxybenzazid*, $C_6H_4(OH)CON_3$, erscheint in kleinen, bei 95° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Ligroin schwerer löslichen Krystallen und giebt beim Kochen mit Wasser unter Stickstoff- und Kohlensäureentwickelung bei 220° schmelzendes *Di-m-oxycarbanilid*, $[C_6H_4(OH)NH-, C_6H_4(OH)NH-]CO$. Das durch Kochen von p-Oxybenzoësäure-Aethyläther mit Hydrazinhydrat (1½ Mol.) dargestellte *p-Oxybenzhydrazid*, $C_6H_4(OH)CONHNH_2$, krystallisirt aus Wasser in weifsen, glänzenden, bei 260° schmelzenden, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heifsem Wasser leichter löslichen Blättchen und wird durch Schütteln in wässeriger Lösung mit Benzaldehyd in das weifse, bei 218° schmelzende Kryställchen darstellende *Benzal-p-oxybenzoylhydrazin*, $C_6H_4(OH)CONH-N=HCC_6H_5$, und bei der Diazotirung mit Natriumnitrit oder auch beim Behandeln mit Diazobenzolsulfat in *p-Oxybenzazid*, $C_6H_4(OH)CON_3$, übergeführt, welches weifse, bei 132° schmelzende, beim Erhitzen verpuffende, in Wasser unlösliche, in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Ligroin schwerer lösliche Nadeln bildet. Beim Erhitzen mit Alkohol wird das p-Oxybenzazid in einem bei 105 bis 110° schmelzenden, noch schwach explosiven Körper verwandelt, beim Kochen mit Wasser giebt es das in farblosen, bei ca. 230° ohne zu schmelzen sich zersetzende, in Aether wenig lösliche, in Alkalien mit schwach blauer Fluorescenz lösliche *Di-p-oxycarbanilid*, $[C_6H_4(OH)NH-, C_6H_4(OH)NH-]CO$. Das durch Kochen von Salicylsäure-Methyläther mit Hydrazinhydrat (1½ Mol.) gewonnene *o-Oxybenzhydrazid*, $C_6H_4(OH)CONHNH_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 145° schmelzenden Blättchen, giebt beim Schütteln mit Benzaldehyd das kleine Krystalle darstellende, bei 230° schmelzende *Benzal-o-oxybenzoylhydrazin*, $C_6H_4(OH)CONHN=HCC_6H_5$, und beim Diazotiren in einer eiskalten Lösung von verdünnter Salpetersäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit oder auch beim Behandeln mit Diazobenzolsulfat *o-Oxybenzazid*, $C_6H_4(OH)CON_3$, welches aus Aether in grofsen, farblosen, rhombischen, bei 27° schmelzenden Platten krystallisirt, die mit der Zeit verwittern und sich zersetzen und einen aufserordentlich heftig zu Thränen reizenden Geruch besitzen. Beim Kochen mit Wasser liefert es das in weifsen, bei 125° schmelzenden Nadeln erscheinende *Di-o-oxycarbanilid*, $C_6H_4(OH)NH-, C_6H_4(OH)NH-]CO$. *m-Amidobenzhydrazid*, $C_6H_4(NH_2)CONHNH_2$, endlich, durch Kochen von m-Amidobenzoësäure-Aethyläther mit Hydrazinhydrat dargestellt, erscheint,

aus Chloroform krystallisirt, in weifsen, bei 77° schmelzenden, in kaltem Wasser und Alkohol aufserordentlich leicht löslichen Krystallen. Das *salzsaure Salz*, $C_6H_4(NH_2)CONHNH_2 . 2HCl$, schmilzt bei 265°. Das durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das m-Amidobenzhydrazid gewonnene *Benzal-m-amidobenzoylhydrazin*, $C_6H_4(NH_2)CONHN{=}HCC_6H_5$, schmilzt bei 150° und das durch Behandeln von m-Amidobenzhydrazid in wässeriger Lösung mit Diazobenzolsulfat dargestellte *m-Amidobenzazid*, $C_6H_4(NH_2)CON_3$, krystallisirt in hellgelben, mit der Zeit sich dunkler färbenden, bei 85° schmelzenden, in Aether leicht, in Benzol und Ligroin löslichen Nadeln. *Wt.*

Paul Schultze in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Benzoësäure, bezw. Benzaldehyd aus Benzotrichlorid bezw. Benzalchlorid. D. R.-P. Nr. 82927 [1]). — Die Chloride werden unter gewöhnlichem Druck und bei Wasserbadtemperatur durch Wasser zersetzt, wenn man ihnen eine kleine Menge eines gut getrockneten Eisensalzes (z. B. Ferribenzoat) zusetzt. Der entstehende Chlorwasserstoff wird in üblicher Weise condensirt. Der Zusatz eines Alkali zum Wasser beeinträchtigt die Reaction nicht. *Smdt.*

P. Rivals. Bildungswärmen von Benzoylchlorid und Toluylchlorid [2]). — Verfasser bestimmte die Bildungswärme des *Benzoylchlorids*, ausgehend von den Elementen des flüssigen Benzoylchlorids, C_7 (Diamant) $+ H_5 + Cl + O = C_7H_5ClO$ zu $+$ 53,9 Cal., woraus er die Zersetzungswärme des Benzoylchlorids in verdünnter Lösung durch Wasser zu 4,2 Cal. und diejenige des nicht gelösten Benzoylchlorids durch Wasser zu $+$ 6,7 Cal. berechnete. Die bei der Substitution des Wasserstoffs des Benzylaldehyds durch Chlor erzeugte Substitutionswärme berechnete er zu $+$ 50,3 Cal. Bei dem *Toluylchlorid* bestimmte er die Bildungswärme, ausgehend von den Elementen des flüssigen Toluylchlorids, zu 57,6 Cal.; sie ist also um 3,7 Cal. gröfser als diejenige des Benzoylchlorids. Die bei der Zersetzung des Toluylchlorids durch Wasser erzeugte Wärme wurde für C_8H_7ClO liq. $+ H_2O$ liq. $= C_8H_8O_2$ sol. $+$ HCl-Gas zu — 3 Cal. bestimmt. Schliefslich machte Verfasser noch darauf aufmerksam, dafs, wenn man im Benzol bezw. Toluol ein Wasserstoffatom durch die Carboxylgruppe ersetzt, die hierbei erzeugte Wärme $+$ 98,3 Cal. bezw. $+$ 99,3 Cal. beträgt. Wird aber ein Wasserstoffatom im Benzol bezw. Toluol behufs Bildung von Benzoylchlorid bezw. Toluylchlorid durch die

[1]) Patentbl. 16, 695. — [2]) Compt. rend. 120, 1117—1120.

Gruppe COCl ersetzt, so beträgt die Zunahme der Bildungswärme im ersteren Falle + 58 Cal., im letzteren Falle + 55,3 Cal. *Wt.*

C. Blacher. Synthesen mittelst Natramidverbindungen [1]). — Benzamidnatrium setzt sich mit Benzylchlorid und Benzoylchlorid in Xylollösung leicht im Sinne der folgenden Gleichungen um:

$$C_6H_5-CONHNa + ClCH_2C_6H_5 = NaCl + C_6H_5-CO-NH-CH_2-C_6H_5$$
(Schmelzp. 105 bis 107)

$$C_6H_5CONHNa + ClCOC_6H_5 = NaCl + C_6H_5-CO-NH-CO-C_6H_5$$
(Schmelzp. 148 bis 150°).

Dagegen gelingt es nicht, durch Herausnahme des Natriums mittelst Jod zu Hydrazinabkömmlingen zu gelangen; aus der Reactionsmasse läfst sich lediglich symmetrischer *Benzoylphenylharnstoff*, C_6H_5-CONH-CO-NH-C_6H_5, isoliren. *Dd.*

Th. Curtius. Hydrazide und Azide organischer Säuren. VII. Abhandlung. Th. Curtius. Ueber Benzazid und einige Säureazide der Fettreihe [2]). — Bezüglich der schon früher [3]) beschriebenen Darstellung des *Benzazids*, $C_6H_5CON_3$, ist noch nachzutragen, dafs dasselbe aus Aceton in völlig reinem Zustande in grofsen, farblosen, bei 32° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Beim Kochen mit Wasser wird das Benzazid unter Umlagerung nach der Gleichung: $2\,C_6H_5CON_3 + H_2O = CO_2 + 2\,N_2 + (C_6H_5NH-, C_6H_5NH-)CO$ glatt in Kohlensäure, Stickstoff und Carbanilid gespalten. *Di-m-nitrocarbanilid*, $CO(-NHC_6H_4NO_2, -NHC_6H_4NO_2)$, durch Behandeln von aus Benzazid gewonnenem Carbanilid mit concentrirter Salpetersäure dargestellt, bildet aus Alkohol krystallisirt, gelbe, bei 247 bis 250° schmelzende, in Wasser nicht, in Chloroform oder Benzol schwer lösliche Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure oder Eisessig ist es in der Kälte unverändert löslich, in Kalilauge ist es nur schwer mit rother Farbe löslich. *Diazobenzolimid* zersetzt sich beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung: $2\,C_6H_5N_3 = C_6H_5N{=}NC_6H_5 + 2\,N_2$ und *Phenylhydrazin* zersetzt sich beim andauernden Erhitzen unter Abspaltung von Ammoniak und Stickstoff. Beim Kochen mit absolutem Alkohol zersetzt sich das Benzazid nach der Gleichung: $C_6H_5CON_3 + C_2H_5OH = C_6H_5NHCO_2C_2H_5 + N_2$, in Phenyläthylurethan und Stickstoff, wird es aber mit wässerigem Alkohol gekocht, so werden zum Theil auch Carbanilid und Kohlensäure gebildet. Während das Benzazid durch Kochen mit ätherischer Jodlösung

---

[1]) Ber. 28, 432—437. — [2]) J. pr. Chem. [2] 52, 210—226. — [3]) Ber. 23, 3029; JB. f. 1890, S. 1097 f.

nicht angegriffen wird, bewirkt Brom nach der Gleichung: $C_6H_5CON_3 + Br_2 = C_6H_5N{=}COBr_2 + N_2$ unter Umlagerung Umwandlung in Carbanildibromid und Stickstoff. Kocht man Benzazid mit einer verdünnten, ätherischen Anilinlösung, so erhält man nach der Gleichung: $C_6H_5CON_3 + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_5CONHC_6H_5 + N_3H.NH_2C_6H_5$ glatt Benzanilid und Stickstoffwasserstoff, welcher letzterer mit Anilin verbunden bleibt. Erwärmt man aber Benzazid mit Anilin im Ueberschufs, so bildet sich nach der Gleichung: $C_6H_5CON_3 + NH_2C_6H_5 = C_6H_5NH{-}CO{-}NHC_6H_5 + N_2$ Diphenylharnstoff unter Stickstoffentwickelung. Die Versuche, Benzazid, $C_6H_5CON_3$, zu Benzoyltriimid, $C_6H_5CON_3H_3$, bezw. Stickstoffwasserstoff, N_3H, zu Triimid, N_3H_3, zu reduciren, hatten bis jetzt alle ein negatives Resultat. Bei der Reduction des Benzazids mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wurden nach der Gleichung: $C_6H_5CON_3 + C_2H_5ONa = C_6H_5CO_2C_2H_5 + NaN_3$, Benzoësäure-Aethyläther und Stickstoffnatrium, bei seiner Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium nach der Gleichung: $C_6H_5CON_3 + (NH_4)_2S = C_6H_5CONH_2 + H_2S + (NH_4)N_3$ Benzamid, Schwefelwasserstoff und Stickstoffammonium, bei seiner Reduction mit Zinkstaub und Eisessig ebenfalls Benzamid, bei seiner Reduction mit Zinkstaub und sehr concentrirter Natronlauge der Hauptsache nach Stickstoffammonium und benzoësaures Natrium neben geringen Mengen von Benzamid und endlich bei seiner Reduction mit Zinkstaub und sehr verdünnter Natronlauge nach der Gleichung: $2C_6H_5CON_3 + H_2 = (C_6H_5CONH)(C_6H_5CONH) + 2N_2$ unter Stickstoffentwickelung *Dibenzoylhydrazin* vom Schmelzp. 233° erhalten. *Diazobenzolimid* giebt bei der Reduction in saurer Lösung und ebenso auch bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung Anilin und Stickstoff. Läfst man aber 4 proc. Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Diazobenzolimid einwirken, so entsteht Azobenzol, oder, wenn man nach beendeter Reaction mit Wasser versetzt und mit Schwefelsäure ansäuert, Hydrazobenzol. — Im Weiteren beschrieb Verfasser noch einige von ihm dargestellte Säureazide der Fettreihe. *Succinazid*, $(CH_2CON_3)(CH_2CON_3)$, wird durch Diazotirung einer mit dem gleichen Volum Aether überschichteten, concentrirten, wässerigen Lösung von salzsaurem Succinylhydrazid unter Eiskühlung mit Natriumnitrit (2 Mol.) erhalten. Es bildet lange, gut ausgebildete, nur wenig flüchtige, beim Erhitzen unter scharfem Knall explodirende, in Alkohol leicht, in Aether schwieriger, in Wasser nicht

lösliche Prismen. Unter Wasser schmilzt es bei etwa 30°, beim Kochen mit Wasser wird es unter lebhafter Kohlensäure- und Stickstoffentwickelung zersetzt, indem sehr wahrscheinlich *Aethylenharnstoff*, $(CH_2-NH-, CH_2-NH-)CO$, gebildet wird. Beim Kochen von Succinazid mit Alkohol erhält man das schon von Fischer und Koch[1]) dargestellte, bei 110° schmelzende *Aethylendiurethan*, $(CH_2-NH-COOC_2H_5)(CH_2-NH-COOC_2H_5)$. Oxalhydrazid in Oxazid, $(CON_3)(CON_3)$, überzuführen, gelang bis jetzt nicht. Es entstand ein fester, weifser, in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von heifser, concentrirter Schwefelsäure, unlöslicher Körper, welcher sehr wahrscheinlich als *Hydrazioxalyl*, $(CO-NH-NH-CO)(CO-NH-NH-CO)$, aufzufassen ist. Das bei der Diazotirung von Malonhydrazid sich bildende *Malonazid*, $CH_2(-CO-N_3, -CO-N_3)$, erscheint als ein sehr explosives Oel, das sich mit Alkohol unter Bildung von *Methylendiurethan*, $CH_2(-NHCOOC_2H_5, -NHCOOC_2H_5)$, zersetzt, welches ein gelbliches, nicht erstarrendes und nicht explosives Oel darstellt. Das durch Diazotirung von salzsaurem Glycolhydrazid gewonnene *Glycolazid*, $CH_2(OH)CON_3$, krystallisirt aus der ätherischen Lösung in schön ausgebildeten, beim Erhitzen schwach verpuffenden Doppelpyramiden. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Entwickelung von Stickstoffwasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure. Beim Kochen mit Alkohol zersetzt es sich unter Bildung des bis jetzt noch nicht bekannten, bei 189° schmelzenden, in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslichen *Urethans*, $CH_2(OH)NHCOOC_2H_5$.
Wt.

Th. Curtius. Hydrazide und Azide organischer Säuren. IX. Abhandlung. Th. Curtius. Das Hydrazid und Azid der Hippursäure[2]). — Das vom Verfasser schon früher dargestellte *Hippurhydrazid*[3]), $C_6H_5CONH-CH_2CONHNH_2$, läfst sich auf verschiedenen Wegen erhalten. Man erhält es aus Hippursäureester, indem man Hydrazinhydrat (40 g) auf dem Wasserbade erwärmt, eine Lösung von Hippursäure-Aethyläther (163 g) in heifsem Alkohol (300 g) so schnell hinzufliefsen läfst, dafs in der Secunde zwei Tropfen der Lösung einfliefsen, das Gemisch nach beendeter Operation noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, die

---

[1]) Ann. Chem. 232, 227; JB. f. 1886, S. 695 ff. — [2]) J. pr. Chem. [2] 52, 243—271. — [3]) Ber. 23, 3030; JB. f. 1890, S. 1097 ff.

erstarrte Masse nach 12stündigem Erkalten absaugt, mit Alkohol und mit Aether auswäscht und das so gewonnene Hippurhydrazid so lange aus viel Wasser umkrystallisirt, bis es sich in kaltem Wasser ohne jede Trübung auflöst. Ferner entsteht es beim Kochen von Hippuramid (100 g) mit Hydrazinhydrat (30 g) und Wasser (300), bis alles in Lösung gegangen und kein Ammoniak mehr entweicht, oder auch bei Einwirkung von Hydrazinhydrat (1 Mol.) in der Kälte auf eine ätherische Lösung von Hippurazid, und endlich bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat (2 Mol.) auf Hippurglycolsäureester. Das *salzsaure Salz des Hippurhydrazids*, $C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2.HCl$, bildet farblose, wenig hygroskopische Prismen, das *Platinchlorürsalz*, $PtCl_2(C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2)_2$, winzige, feine Nädelchen. Das durch Schütteln von Hippurhydrazid in wässeriger Lösung mit Benzaldehyd gewonnene *Hippurylbenzalhydrazin*, $C_6H_5CONHCH_2CONHN{=}HCC_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in herrlich silberglänzenden, bei 182° schmelzenden, in Wasser und Aether nicht, in kaltem Alkohol leicht löslichen Blättchen. Das in gleicher Weise dargestellte *Hippurylcinnamalhydrazin*, $C_6H_5CONHCH_2CONHN{=}CHCH{=}CHC_6H_5$, bildet schwach gelblich gefärbte, bei 201,5° schmelzende Prismen. Das bei der Einwirkung von Acethydrazin auf Hippuracid entstehende symmetrische *Acetylhippurylhydrazin*, $C_6H_5CONHCH_2CO{-}NHNH{-}COCH_3$, erscheint in kleinen, farblosen, bei 186° schmelzenden, in Alkohol leicht löslichen Nadeln, es zerfällt beim vorsichtigen Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure in Essigsäure und Hippurhydrazid. Das *symmetrische Hippurylphenylhydrazin*, $C_6H_5CONHCH_2CONHNHC_6H_5$, durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Hippurazid in ätherischer Lösung dargestellt, bildet silberglänzende, bei 173° zusammensinternde und bei 182,5° scharf schmelzende, fast unzersetzt destillirbare, in Wasser unlösliche in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heifsem Alkohol leichter, in Aether fast gar nicht lösliche Blättchen oder Nadeln. Es ist gegen Alkalien und verdünnte Schwefelsäure sehr beständig. Beim Erhitzen mit concentrirter Natronlauge wird Phenylhydrazin abgespalten und hippursaures Natrium gebildet. Fehling'sche Lösung wird durch dasselbe in der Hitze nicht reducirt. Löst man Hippurylphenylhydrazin in Eisessig, fügt Natriumnitritlösung tropfenweise hinzu und neutralisirt hierauf mit Sodalösung, so entsteht *Hippurylnitrosophenylhydrazin*, $C_6H_5CONHCH_2CONHN(NO)C_6H_5$, welches ein gelbes, krystallinisches, bei 128 bis 129° schmelzendes, in Alkohol leicht, in Wasser nicht lösliches, krystallinisches Pulver

darstellt, durch verdünnte Natronlauge schon in der Kälte zersetzt wird und beim Kochen mit Wasser in Diazobenzolimid und Hippursäure zerfällt. Das beim Kochen von Hippurylphenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid im Ueberschufs sich bildende *Hippurylphenylacetylhydrazin*, $C_6H_5CONHCH_2CONHN(CH_3CO)C_6H_5$, ist ein weifses, aus Nädelchen bestehendes, bei 155° schmelzendes, in Wasser und Alkohol lösliches, in Aether unlösliches Pulver. Es giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure kein Nitrosamin mehr. Seine wässerige Lösung wird durch Fehling'sche Lösung in der Hitze nur smaragdgrün gefärbt. Das als Nebenproduct bei der Darstellung des Hippurhydrazids sich bildende *Dihippurylhydrazin*, $(C_6H_5CONHCH_2CONH)(C_6H_5CONHCH_2CONH)$, wird auch beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Hippurhydrazid und Hippursäureester erhalten und krystallisirt aus Eisessig in kleinen, silberglänzenden, bei 268 bis 269° schmelzenden, in siedendem Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslichen Krystallschuppen. — Die Darstellung des schon früher beschriebenen *Hippurazids*[1]), $C_6H_5CONHCH_2CON_3$, geschieht in der Weise, dafs man Hippurhydrazid (60 g) und Natriumnitrit (28 g) in warmem Wasser (4 Liter) löst, die Lösung auf Zimmertemperatur abkühlt, wenn nöthig von etwas ausgeschiedenem Dihippurylhydrazin abfiltrirt, hierauf Eisessig (100 g) zugiebt und eine halbe Stunde stehen läfst. Das ausgeschiedene Hippurazid wird danach abgesaugt, mit viel eiskaltem Wasser gewaschen und auf Thontellern im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Als Zeichen seiner Reinheit gelten folgende Merkmale: 1. Mit Wasser übergossen löst es sich auf Zusatz weniger Tropfen Natronlauge leicht durch Schütteln in der Kälte auf. Die klare Lösung fluorescirt vorübergehend prächtig blau und gelb. 2. Es löst sich vollständig in ganz reinem Aether und ebenso in kaltem Eisessig, Benzol und Chloroform auf. Bei dem Verdunsten des Lösungsmittels scheidet es sich wieder in Nadeln aus, die bei 98° schmelzen. 3. Es verpufft in Berührung mit einer Flamme unter Entwickelung eines stechend riechenden Rauches wie Schiefspulver, wobei ein gelblich gefärbter, alsbald krystallinisch erstarrender Oeltropfen zurückbleibt. Das *Hippurazid* krystallisirt aus Benzol oder Aether in farblosen, anisotropen, bei 98° ohne zu verpuffen schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol, Chloroform und Eisessig leicht, in Aether etwas schwerer, in kaltem Benzol noch schwerer löslichen Nadeln. Auf der Zunge

[1]) Ber. 23, 3030; JB. f. 1890, S. 1097 ff.

hinterläfst es ein brennendes Gefühl, sein Staub reizt heftig zum Niesen. Nur in Berührung mit Wasser reagirt es sauer auf Lackmuspapier und explodirt nur in geschlossenem Raume oder durch Entzündung mit Knallsalzen heftig. Reines Hippurazid giebt die Liebermann'sche Reaction nicht. In verdünnten Alkalien löst es sich leicht zu einer vorübergehend prachtvoll blau und gelb fluorescirenden Flüssigkeit. In verdünnten Säuren ist es unlöslich. Seine alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von Silbernitrat keine Fällung; nach wenigen Augenblicken färbt sich die Flüssigkeit rosa und scheidet allmählich rothviolett gefärbtes Stickstoffsilber ab, welches auf Ammoniakzusatz farblos in Lösung geht. Diese ammoniakalische Flüssigkeit wird auch durch Kochen nicht reducirt. Alkalilauge, Ammoniak, Anilin, p-Toluidin, m-Toluylendiamin, Hydrazinhydrat, Phenylhydrazin und Azethydrazid wirken sämmtlich in analoger Weise auf Hippurazid ein unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff und Verbindung des Restes des eingreifenden Körpers mit dem Hippuryl. Beim Versetzen mit Wasser bezw. Alkalilauge geht das Hippurazid wahrscheinlich zunächst in das Diazoamid, $C_6H_5CONHCH_2CONH-N_2OH$, resp. dessen Salz, $C_6H_5CONHCH_2CONH-N_2ONa$, über, worauf es sich dann in Stickstoffwasserstoff und hippursaures Natrium spaltet. Mineralsäuren wirken in wässeriger Lösung wie die Alkalien verseifend auf das Hippurazid ein unter Bildung von Stickstoffwasserstoff und Hippursäure. Ammoniak, Anilin, p-Toluidin und m-Toluylendiamin wirken alle in gleicher Weise auf das Hippurazid ein. Das auf solche Weise gebildete *Hippursäureamid*, $C_6H_5CONHCH_2CONH_2$, schmilzt bei 182° und das daneben entstehende Stickstoffammonium [1]), N_3-NH_4, dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Stickstoffmetalle. Das *Hippuranilid*, $C_6H_5CONHCH_2CONHC_6H_5$, krystallisirt aus heifsem Weingeist in centimeterlangen, glänzenden, bei 208,5° schmelzenden, in heifsem Eisessig und Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und Aether wenig, in Wasser nicht löslichen Prismen. Durch Einleiten von salpetriger Säure in seine Eisessiglösung wird es in das ein schwach gelblich gefärbtes, krystallinisches, in Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Wasser nicht lösliches, zwischen 195 und 197° schmelzendes Pulver darstellende *Nitrosohippuranilid*, $C_6H_5CONHCH_2CON(NO)C_6H_5$?, übergeführt. Das *Hippur-p-toluidid*, $C_6H_5CONHCH_2CONHC_6H_4CH_3$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, in Wasser, kaltem Alkohol und

[1]) Ber. 24, 3347; JB. f. 1891, S. 1028 ff.

Aether äufserst schwer, in heifsem Alkohol und Eisessig leichter löslichen Nadeln, und das *Hippur-p-toluylendiamid*, $C_6H_5CONH CH_2CONHC_6H_3(-CH_3, -NH_2)$, in schwach gelb gefärbten, glänzenden, bei 205° schmelzenden Blättern. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat, Phenylhydrazin und Acetylhydrat auf Hippurazid erhält man Hippurhydrazid, resp. symmetrisches Hippurphenylhydrazin bezw. symmetrisches Hippuracetylhydrazin. Beim Kochen mit Wasser liefert das Hippurazid Stickstoff, Kohlensäure und *Dihippenylharnstoff*[1]), $CO(-NHCH_2NHCOC_6H_5, -NHCH_2NHCOC_6H_5)$, welcher in mikrokrystallinischen, farblosen, bei 246° schmelzenden, in Wasser fast nicht, in heifsem Alkohol leichter, in Eisessig leicht löslichen Nädelchen erscheint. Daneben erscheint noch ein zweiter Körper, welcher vielleicht als das Carbanil der Hippursäure, $C_6H_5CONHCH_2N{=}CO$, wahrscheinlicher als ein Polymeres desselben zu betrachten ist. Er wird als *Hippenylcarbanil* bezeichnet, schmilzt bei 233°, ist in heifsem Wasser leichter löslich als der Dihippenylharnstoff und zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Benzoësäure, Ammoniak, Formaldehyd und Kohlensäure. Ein dritter, beim Kochen des Hippurazids mit Wasser entstehender *Körper* hat die Formel $C_9H_6N_2O$ und ist noch leichter löslich als das Hippenylcarbanil, aus dessen Mutterlaugen er erhalten wird. Er ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, schmilzt bei 98° und zersetzt sich beim Erhitzen über 100° unter Gasentwickelung. Seine Constitution ist noch nicht aufgeklärt. Eine mit diesem Körper gleich zusammengesetzte *Verbindung*, $C_9H_6N_2O$, entsteht beim Erhitzen des Hippurazids für sich oder in einem indifferenten Medium, wie z. Benzol. Bei der Einwirkung der Alkohole auf Hippursäure entstehen unter Stickstoffentwickelung durch Umlagerung die betreffenden Hippenylurethane, welche mit Wasserdämpfen flüchtig sind, fast unzersetzt destilliren, von Säuren und Alkalien verhältnifsmäfsig schwierig angegriffen werden und beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° in Benzoësäure, das sich spontan in Ammoniak und Formaldehyd umsetzende Methylendiamin, $CH_2(NH_2)_2$, Kohlensäure und den betreffenden Alkohol zerfallen. Das so durch Kochen von Hippurazid mit absolutem Aethylalkohol im Ueberschufs dargestellte *Hippenyläthylurethan*, $C_6H_5CONHCH_2NHCOOC_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in prächtigen, farblosen, bei 162° schmelzenden, in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in heifsem

[1]) Das umgelagerte Radical der Hippursäure, $C_6H_5CONHCH_2NH$, wird *Hippenyl* genannt.

Wasser schwerer, in kaltem Wasser sehr wenig löslichen Nadelbüscheln. Es entsteht auch beim Erwärmen von feuchtem Hippurazid mit Jodäthyl im Ueberschufs unter Abspaltung von Stickstoff und Jodwasserstoff. Das in analoger Weise gewonnene *Hippenylmethylurethan*, $C_6H_5CONHCH_2NHCOOCH_3$, bildet glänzende, ebenfalls bei 162° schmelzende Nadelbüschel. Das *Hippenylbenzylurethan*, $C_6H_5CONHCH_2NHCOOCH_2C_6H_5$, erscheint in verfilzten, auch bei 162° schmelzenden Nadeln. Brom wirkt auf Hippurazid in Chloroformlösung unter Bildung von *Dibromhippenylcarbanil*, $C_6H_5CONHCH_2$–N ⋮ $COBr_2$?, ein, welches silberglänzende Blätter darstellt, aber nur im trockenen Zustande beständig ist. Es ist in kaltem Wasser löslich, in Alkohol ziemlich leicht, in Aether schwer löslich. Das analoge aus Hippurazid und Jod dargestellte *Dijodhippenylcarbanil* zerfällt spontan in Hippenylcarbanil und Jod. Bei der Einwirkung von ganz trockenem Salzsäuregas auf Hippurazid in absolut ätherischer Lösung scheidet sich ein farbloser, krystallinischer Körper ab, welcher vielleicht als das *salzsaure Hippenylcarbanil*, $C_6H_5CONHCH_2N$ ⋮ $COHCl$?, anzusehen ist. Beim Erwärmen von Hippurazid mit Benzaldehyd erhält man unter Stickstoffentwickelung einen aus verdünntem Alkohol in farblosen, centimeterlangen Nadeln krystallisirenden *Körper*, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. Auch Paraldehyd wirkt auf Hippurazid unter Stickstoffentwickelung und Bildung eines gut krystallisirenden Productes ein. Die bei der Einwirkung von Benzamid und Acetamid in Acetonlösung auf Hippurazid unter Stickstoffentwickelung entstehenden, gut krystallisirenden Verbindungen sind vielleicht als substituirte Harnstoffe aufzufassen. Auch Säureester, wie Benzoësäureester und Essigsäureester, geben beim Kochen mit Hippurazid unter Stickstoffentwickelung krystallinische Producte. Ebenso wirkt endlich auch Essigsäureanhydrid auf Hippurazid unter Stickstoffentwickelung und Bildung einer gut krystallisirten Verbindung ein. *Wt.*

A. Desgrez. Neue Synthese einiger aromatischer Nitrile [1]). — Mit Hülfe der Friedel und Crafts'schen Methode gelang es dem Verfasser, *Benzol*, *Toluol*, die beiden *Xylole* und *Mesitylen* in die *Nitrile* überzuführen. Die Ausbeute an Nitril betrug durchschnittlich 12 Proc. Das bei den Versuchen zur Verwendung kommende Cyangas stellte Verfasser durch Zersetzung von Quecksilbercyanid in Gegenwart von Quecksilberchlorid in der Wärme dar. Er erhielt so durch Einleiten von Cyangas in kochendes, mit Aluminium-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 735—737.

chlorid versetztes Benzol *Benzonitril*, welches durch Ueberführung in Benzamid, Benzoësäure-Aethyläther und Benzoësäure identificirt wurde. In der Siedehitze scheint die Umwandlung des Benzols in Benzonitril am günstigsten zu verlaufen, sie vollzieht sich aber auch schon in der Kälte, nur viel langsamer und mit viel geringerer Ausbeute an Nitril. *Wt.*

J. J. Sudborough. Diorthosubstituirte Benzoësäuren. II. Hydrolyse von aromatischen Nitrilen und Säureamiden[1]). — Verfasser hat die Bouveault'sche[2]) Methode zur Umwandlung von *Nitrilen* in *Säuren* folgendermafsen modificirt: Das reine Nitril wird mit dem 25- bis 30fachen seines Gewichtes an 90proc. Schwefelsäure eine Stunde auf 120 bis 130° erhitzt und auf diese Weise in das Säureamid umgewandelt. Danach läfst man die klare Flüssigkeit erkalten und behandelt sie mit der berechneten Menge Natriumnitrit, welches in möglichst wenig Wasser gelöst ist. Bei dieser Operation sind die Vorsichtsmafsregeln zu beobachten, dafs die Reaction bei einer Temperatur von 20 bis 30° erfolgt, dafs ferner die Natriumnitritlösung vermittelst eines in die Flüssigkeit eintauchenden Tropftrichters unter die Oberfläche der Flüssigkeit einfliefsen mufs, und dafs man während der ganzen Operation die Reactionsflüssigkeit stark umschüttelt. Das Reactionsgemisch wird dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Gasentwickelung aufhört, und danach in kaltes Wasser gegossen, wodurch die Säure, vermischt mit etwas Amid, ausfällt, welche dann noch durch Lösen in Soda und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt wird. Nach diesem Verfahren hat Verfasser die p-Brombenzoësäure, die 2.4-Dibrombenzoësäure, die 2.6-Dibrombenzoësäure und die 2.4.6-Trichlorbenzoësäure in sehr guter Ausbeute dargestellt; es scheint sich besonders für die Hydrolyse von Nitrilen, welche Nitrogruppen enthalten, und von diorthosubstituirten Nitrilen zu eignen. Die auf solche Weise gewonnene *Dibrombenzoësäure* (COOH : Br : Br = 1 : 2 : 6) krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Nadeln oder kurzen Prismen, schmilzt bei 146,5° und ist in Alkohol, Aether, Chloroform und heifsem Wasser leicht löslich. Das bei der Darstellung der Säure aus dem Nitril als Zwischenproduct sich bildende *2.6-Dibrombenzamid*, $C_6H_3Br_2CONH_2$, fällt aus der heifsen, wässerigen Lösung in harten, bei 192° schmelzenden, prismatischen Nadeln aus und zeichnet sich durch seine grofse Beständigkeit gegen hydrolysirende Agentien aus, da es

---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 601—604. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 368; JB. f. 1893, S. 995 f.

selbst beim mehrstündigen Erhitzen mit 80proc. Schwefelsäure im Ueberschufs im geschlossenen Rohre auf 170° nicht im Geringsten angegriffen wird. Das aus dem Nitril dargestellte *2.4-Dibrombenzamid*, $C_6H_3Br_2CONH_2$, ist in heifsem Wasser etwas schwerer löslich, wie die Diorthoverbindung, und krystallisirt aus heifsem, verdünntem Alkohol in langen, bei 195° schmelzenden, in Aether nur wenig löslichen Nadeln. Von dem 2.6-Dibrombenzamid unterscheidet es sich durch die Leichtigkeit, mit der es in die entsprechende Säure übergeht. Durch sechsstündiges Erhitzen mit 80proc. Schwefelsäure im Ueberschufs auf 170° wird es vollständig in die 2.4-Dibrombenzoësäure umgewandelt, während die Diorthoverbindung unter den gleichen Bedingungen keine Spur von Säure liefert. Aus diesem Verhalten des 2.6-Dibrombenzamids gegen Schwefelsäure und der Beständigkeit des diorthosubstituirten Benzoylchlorids läfst sich der Schlufs ziehen, dafs diorthosubstituirte Benzamide in der Regel sehr beständig und viel schwieriger zu hydrolysiren sind als ihre Isomeren. *Wt.*

V. Meyer. Ueber die Diagnose der o-substituirten aromatischen Säuren durch die Jodosoreaction [1]). — Verfasser wies im Hinblick auf die Thatsache, dafs die o-Jodcarbonsäuren der aromatischen Reihe leicht ein Sauerstoffatom aufnehmen, während die m- und p-Verbindungen unter gleichen Bedingungen keine analoge Reaction zeigen, darauf hin, dafs die praktische Verwerthbarkeit der auf dieses gänzlich verschiedene Verhalten der o-Säuren einerseits und der m- und p-Säuren andererseits begründeten Diagnose von o-substituirten Säuren sich bei mehrfachen Untersuchungen wieder vollkommen bewährt habe, und machte darauf aufmerksam, dafs der Werth dieser Reaction zur raschen Diagnose von o-substituirten Säuren um so gröfser sei, als durch Vermittelung der Diazoreaction die verschiedenartigst substituirten Säuren leicht mit den Jodverbindungen verknüpft werden können und die Reaction daher auch zur Charakterisirung der übrigen o-substituirten Säuren dient. Während die *o-Jodbenzoësäure* u. a. folgende Uebergänge zur *o-Jodosobenzoësäure* zeigt, nämlich 1. wenn man dieselbe in rauchender Salpetersäure löst, 2. wenn man sie mit übermangansaurem Kalium und Schwefelsäure kocht, und 3. wenn man ihr Jodidchlorid energisch mit Alkalien behandelt, z. B. mit einem Ueberschufs 10proc. Natronlauge kocht und die Lösung dann ansäuert, geben die *m*- und *p-Jodbenzoësäure* unter diesen Bedingungen keine Jodosoverbindungen. Durch Salpetersäure

[1]) Ber. 28, 83—84.

werden sie nitrirt, beim Kochen mit übermangansaurem Kalium und Schwefelsäure theils ganz verbrannt, theils unverändert gelassen, und ihre Jodidchloride werden beim Kochen mit 10proc. Natronlauge und darauffolgendem Ansäuern in die Jodbenzoësäuren zurückverwandelt. Um eine jodhaltige, aromatische Säure als Orthoverbindung zu charakterisiren, genügt es also, sie in der oben angegebenen Weise zu behandeln, die erhaltene Säure abzufiltriren, gut auszuwaschen, ihre Activität gegen Jodkaliumlösung zu constatiren und quantitativ zu verfolgen. *Wt.*

Th. Curtius. Hydrazide und Azide organischer Säuren. III. Abhandlung. O. Trachmann: Die drei Mononitrobenzhydrazide [1]). — Im Verfolg der Untersuchungen von Th. Curtius über die Hydrazide und Azide organischer Säuren berichtete O. Trachmann über die drei Mononitrobenzhydrazide. Er erhielt das *o-Nitrobenzhydrazid*, $C_6H_4(\underset{[1]}{-NO_2}, \underset{[2]}{-CONHNH_2})$, durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen des eine gelbe, erdbeerartig riechende, bei 275° siedende Flüssigkeit darstellenden o-Nitrobenzoësäure-Methyläthers mit Hydrazinhydrat in geringem Ueberschusse auf dem Wasserbade in grofsen, langen, wohl ausgebildeten, gelb bis braun gefärbten, bei 123° schmelzenden, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. nicht löslichen Säulen. Dasselbe reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung sehr rasch. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es in der Hitze in seine Componenten gespalten, während Alkalien es unter Bildung der entsprechenden Salze braun lösen. Das in analoger Weise dargestellte *m-Nitrobenzhydrazid*, $C_6H_4(\underset{[1]}{-NO_2}, \underset{[3]}{-CONHNH_2})$, bildet harte, hellgelbe, bei 152° schmelzende Nadeln, welche sich in Wasser und Alkohol etwas schwerer lösen als die Orthoverbindung, im Uebrigen derselben in den Eigenschaften völlig ähneln. Das ebenso gewonnene *p-Nitrobenzhydrazid*, $C_6H_4(\underset{[1]}{-NO_2}, \underset{[4]}{-CONHNH_2})$, erscheint in sehr feinen, gelblichen, bei 210° schmelzenden Nadeln. Von den drei Isomeren löst es sich am schwersten in Wasser und Alkohol, im Uebrigen verhält es sich seinen beiden Isomeren analog. Die Natriumsalze der Nitrobenzhydrazide erhält man am besten in der Weise, dafs man das Nitrobenzhydrazid in möglichst wenig heifsem, absolutem Alkohol löst, zu der noch heifsen Lösung die berechnete Menge mit Aether versetztes Natriumäthylat hinzufügt und aus der tief rothbraunen

[1]) J. pr. Chem. [2] 51, 165—179.

Lösung durch Zusatz von viel Aether die Natriumverbindung ausfällt. Die auf solche Weise erhaltenen *Natriumsalze der drei Nitrobenzhydrazide*, $C_6H_4(-NO_2, -CONNaNH_2)$, bilden hellbraun gefärbte Körper, dissociiren sich in wässeriger Lösung, reagiren alkalisch, sind an der Luft nicht zerfliefslich und in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich. Die durch Versetzen der in sehr wenig heifsem Wasser gelösten Nitrobenzhydrazide mit concentrirtester Salzsäure im Ueberschufs gewonnenen *Chlorhydrate der Nitrobenzhydrazide*, $C_6H_4(-NO_2, -CONHNH_2 . HCl)$, stellen farblose, in Wasser zerfliefsliche und sich dissociirende Blättchen dar. Die Nitrobenzhydrazide verbinden sich in wässeriger oder alkoholischer Lösung schon in der Kälte mit den Aldehyden, so mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Propylaldehyd, Furfurol, Benzaldehyd, Zimmtaldehyd u. s. w. zu wohl charakterisirten Condensationsproducten. Die Ketone dagegen, und namentlich die aromatischen, reagiren erst beim Erwärmen in alkoholischer Lösung, ohne Zusatz von Wasser, mit den Nitrobenzhydraziden. Das *Benzal-o-nitrobenzoylhydrazin*, $C_6H_4(-\underset{[1]}{NO_2}, -CO-NH-\underset{[2]}{N}=CH-C_6H_5)$, bildet kleine, gelbliche, bei 152° schmelzende, in Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser in der Kälte nicht, in der Wärme kaum lösliche Krystalle. Das *Benzal-m-nitrobenzoylhydrazin*, $C_6H_4(-\underset{[1]}{NO_2}, -CO-NH-\underset{[3]}{N}=CH-C_6H_5)$, stellt ein weifses, krystallinisches, bei 203° schmelzendes, in Wasser nicht, in Alkohol, Chloroform und Aether leichter lösliches Pulver dar. Das *Benzal-p-nitrobenzoylhydrazin*, $C_6H_4(-\underset{[1]}{NO_2}, -CO-NH-\underset{[4]}{N}=CH-C_6H_5)$, krystallisirt in hellgelben, bei 247° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Nadeln. Das *Aceton-o-nitrobenzoylhydrazin*, $C_6H_4[-\underset{[1]}{NO_2}, -CO-NH-N=\underset{[2]}{C}(CH_3)_2]$, bildet harte, gelbliche, bei 205° schmelzende, in Alkohol leicht, in Wasser und Aether nicht lösliche Krystalle. Das *Aceton-m-nitrobenzoylhydrazin*, $C_6H_4[-\underset{[1]}{NO_2}, -CO-NH-\underset{[3]}{N}=C(CH_3)_2]$, stellt kleine, hellgelbe, bei 152° schmelzende, in Wasser und Aether unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Krystalle dar. Das *Aceton-p-nitrobenzoylhydrazin*, $C_6H_4[-\underset{[1]}{NO_2}, -CO-NH-\underset{[4]}{N}=C(CH_3)_2]$, krystallisirt in glänzenden, grünlich gelben Nadeln. Alle drei Isomeren verhalten sich gegen verdünnte Säuren und Alkalien gleich; erstere spalten sie leicht in ihre Componenten, während letztere sie unter Braunfärbung lösen, aus welchen Lösungen verdünnte Säuren die ursprünglichen Körper wieder ausscheiden. Endlich verbinden

sich die Nitrobenzhydrazide auch beim Erhitzen mit Acetessigäther, ohne Zusatz eines Lösungsmittels, zu Nitrobenzoylhydrazinacetessigestern, welche beim allmählichen Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Entweichen von Stickstoff und unter weitgehender, noch nicht aufgeklärter Zersetzung des Acetessigäthers in Dinitrobenzoylhydrazine übergehen, welche auch erhalten werden, wenn man die in verdünnten Alkalien gelösten Nitrobenzoylacetessigester unter Erwärmen mit Säuren im Ueberschufs versetzt. Der auf die oben angegebene Weise gewonnene *o-Nitrobenzoylhydrazinacetessigäther*, $C_6H_4[-NO_2, -CO-NH-N{=}C(-CH_3, -CH_2COOC_2H_5)$ [1] [2], krystallisirt in gelben, glänzenden, wohlausgebildeten, bei 113° schmelzenden, in Alkohol und Chloroform leicht, in Aether weniger, in Wasser kaum löslichen Prismen. Durch verdünnte Säuren wird er leicht in seine Componenten zerlegt. Das *Di-o-nitrobenzoylhydrazin*, $C_6H_4[-NO_2, CONH-NHCO-, NO_2]C_6H_4$, bildet feine, weifse, über 250° schmelzende, in heifsem Eisessig leichter, in heifsem Alkohol schwerer lösliche Nadeln oder Blättchen. Der *m-Nitrobenzoylhydrazinacetessigäther*, $C_{13}H_{15}N_3O_5$, stellt kleine, weifse, bei 106° schmelzende, in Alkohol leicht, in Aether schwer, in Wasser kaum lösliche Krystalle dar. Das *Di-m-nitrobenzoylhydrazin*, $C_{14}H_{10}N_4O_6$, erscheint in weifsen, bei 242° schmelzenden, in heifsem Eisessig leicht, in heifsem Alkohol schwerer löslichen Blättchen oder Nadeln. Der *p-Nitrobenzoylhydrazinacetessigäther*, $C_{13}H_{15}N_3O_5$, krystallisirt in gelben, zu Warzen vereinigten, in Alkohol leicht, in Aether wenig löslichen Nadeln. Das *Di-p-nitrobenzoylhydrazin*, $C_{14}H_{10}N_4O_6$, bildet feine, gelbliche, über 245° schmelzende, in heifsem Eisessig leichter, in heifsem Alkohol schwer lösliche Nadeln. Beim Lösen der Dinitrobenzoylhydrazine in der berechneten Menge verdünnter, warmer Alkalilauge erhält man gelb gefärbte Alkalisalze, welche aber noch nicht in völlig reinem Zustande gewonnen werden konnten. Acetyl- und Nitrosoderivate der Dinitrobenzoylhydrazine zu erhalten gelang nicht. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure spalten sich die drei Dinitrobenzoylhydrazine quantitativ in Nitrobenzoësäure und Hydrazinsalz. *Wt.*

Joh. Pinnow und E. Müller. Ueber die Reduction des o-Nitrobenzonitrils [1]). — Die Verfasser suchten aus o-Nitrobenzonitril durch Reduction mit Zinn und Salzsäure Amidobenzonitril darzustellen. Das zu ihren Versuchen verwendete o-Nitranilin

[1]) Ber. 28, 149—160.

wurde nach den Angaben von Nietzki und Benckiser[1]) dargestellt, nur wurde die Nitrosulfanilsäure nicht isolirt, sondern nach Zusatz einer bestimmten Menge Wasser nach dem Vorgange von Turner[2]), so dafs der Siedepunkt des Gemisches bei 168° lag, eine bis zwei Stunden gekocht, das o-Nitranilin mit Wasser und Lauge gefällt und mit überhitztem Wasserdampf überdestillirt. Dann wurde es nach dem Sandmeyer'schen[3]) Verfahren unter Vornahme einiger Abänderungen in das *o-Nitrobenzonitril* übergeführt, indem 30 g fein gepulvertes o-Nitranilin in 41,9 g Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 gelöst, die Lösung mit 300 ccm Wasser versetzt und die durch dabei erfolgende Dissociation des Chlorhydrates sich äufserst fein vertheilt ausscheidende Base unter Kühlung und öfterem Umschütteln mit 15 g Natriumnitrit diazotirt wurde. Nach einstündigem Stehen wurde die Masse in eine aus 54,6 g Kupfervitriol, 61 g Cyankalium von 98 Proc. und 330 ccm Wasser frisch bereitete, siedende Kupfercyanürcyankaliumlösung eingegossen, und das so gewonnene *o-Nitrobenzonitril* durch Uebertreiben mit überhitztem Wasserdampf gereinigt. Dasselbe (5 g) wurde durch achtstündiges Erhitzen in alkoholischer Lösung (150 ccm) mit einer Hydroxylaminlösung (2,4 g Hydroxylaminchlorhydrat in 5 ccm Wasser und 0,8 g Natrium in 20 ccm Alkohol) auf 100° in das aus Benzol in fast farblosen, bei 146° (uncorr.) schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol und heifsem Wasser leicht löslichen Nadeln krystallisirende *Nitrobenzenylamidonin*, $C_7H_7N_3O_3$, übergeführt. Die Reduction des o-Nitrobenzonitrils wurde in der Weise vorgenommen, dafs 30 g o-Nitrobenzonitril in 120 ccm Eisessig gelöst, durch Zusatz von 900 ccm Wasser wieder in feinster Vertheilung abgeschieden und die Masse bei etwa 30° unter stetem Schütteln mit 60 g Zinkstaub reducirt und das Reductionsproduct dann abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wurde. Im Filtrat fand sich bei 112 bis 113° schmelzendes *o-Amidobenzamid*[4]). Das feste Reductionsproduct wurde mit Alkohol extrahirt; aus der alkoholischen Lösung schieden sich feine, gelbe Nadeln neben rothen Prismen aus, welche auf folgende Weise getrennt wurden: Das aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene, getrocknete und gepulverte Gemisch wurde mit Wasser aufgekocht und tropfenweise Salzsäure hinzugefügt, bis fast nur noch rothe Flocken in der Lösung vorhanden waren,

---

[1]) Ber. 18, 295; JB. f. 1885, S. 1595 f. — [2]) Ber. 25, 985; JB. f. 1892, S. 1166. — [3]) Ber. 18, 1493; JB. f. 1885, S. 860 ff. — [4]) Siehe Kolbe, J. pr. Chem. [1] 30, 475; JB. f. 1884, S. 896.

von welchen abfiltrirt wurde. Das aus dem Filtrat sich abscheidende salzsaure Salz wurde unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in Alkohol gelöst, die Lösung in Kalilauge gegossen und die sich dabei abscheidende Base durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie besitzt die Formel $C_{14}H_{10}N_4$ und wurde ihrem Verhalten nach als *Diphenylenamidopyrodiazolin* bezeichnet. Die rothe Verbindung wurde als *o-Azoxybenzonitril* erkannt. Das *Diphenylenamidopyrodiazolin* schmilzt bei 221° (uncorr.) und löst sich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigäther in der Kälte schwer, in der Wärme mäfsig, die Lösungen zeigen gelbgrüne Fluorescenz. Das *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{10}N_4 . HCl$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in feinen, gelben, bei 277° schmelzenden Nadeln. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bezw. Benzoylchlorid wird das Diphenylenamidopyrodiazolin in die aus Amylalkohol in gelben, bei 269 bis 270° schmelzenden, in Aethylalkohol, Benzol und Essigäther wenig, in heifsem Amylalkohol leicht löslichen Nadeln krystallisirende *Acetylverbindung*, $C_{14}H_9N_4(C_2H_3O)$, bezw. die aus Nitrobenzol in feinen, hellgelben, bei 255 bis 256° (uncorr.) schmelzenden, in allen gewöhnlichen Solventien schwer oder gar nicht löslichen Nadeln sich abscheidende *Benzoylverbindung*, $C_{14}H_9N_4(C_6H_5CO)$, übergeführt. Durch sechsstündiges Erhitzen seines salzsauren Salzes (7 g) mit 20 bis 25 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 im geschlossenen Rohre auf 180° wird das Diphenylenamidopyrodiazolin durch Ersatz einer Amidgruppe durch Hydroxyl in das *Diphenylenpyrodiazolinol*, $C_{14}H_9N_3O$, übergeführt, welches aus Amylalkohol in hellgelben, in den gewöhnlichen Solventien nur sehr schwer oder gar nicht löslichen, noch nicht bei 320° schmelzenden Prismen krystallisirt. Dasselbe besitzt nur schwach basischen Charakter, indem es aus seiner Lösung in Kali durch Kohlensäure und aus seinen Lösungen in starken Säuren durch Wasser wieder ausgefällt wird. Seine ammoniakalische Lösung wird sowohl durch eine Calciumchlorid-, als auch durch eine ammoniakalische Silbernitratlösung körnig bezw. flockig gefällt. Das so gewonnene *Sibersalz*, $C_{14}H_8N_3OAg$, giebt beim Erhitzen mit Jodmethyl den hellgelbe, bei 214° (uncorr.) schmelzende, in heifsem Aethyl- und Methylalkohol leicht, in Benzol, Aceton und Essigäther schwer lösliche Nadeln bildenden *Methyläther*, $C_{14}H_8N_3OCH_3$. Beim Kochen des Diphenylenamidopyrodiazolins (3 g) in Eisessiglösung (20 ccm) mit Natriumnitrit (4,5 g) wird die Amidogruppe durch Hydroxyl und aufserdem ein Wasserstoffatom in einem Benzolkern durch die Nitrogruppe ersetzt und so der *Körper* $C_{14}H_8N_4O_3$ erhalten, welcher aus Nitro-

benzol in gelben, bei 320° noch nicht schmelzenden, in allen gewöhnlichen Solventien sich schwer oder gar nicht lösenden Nadeln krystallisirt. Mehr wie eine Nitrogruppe in die Base einzuführen gelang nicht. Das, wie oben schon erwähnt, bei der Reduction des o-Nitrobenzonitrils mit Zinkstaub und Essigsäure neben dem Diphenylenamidopyrodiazolin sich bildende *o-Azoxybenzonitril*, $C_{14}H_8N_4O$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, rothen, bei 194 bis 195° (uncorr.) schmelzenden, in Aceton, Aether, Benzol und Essigäther schwer, in heifsem Aethylalkohol und Eisessig mäfsig, in Amylalkohol leicht löslichen Nadeln, deren Färbung nur von einer geringen, durch Kochen mit Thierkohle nicht gut zu entfernenden Beimengung herrührt. Zu seiner ausschliefslichen Darstellung wird das o-Nitrobenzonitril mit der siebenfachen Menge Salzsäure von 2 Proc. zum Sieden erhitzt, allmählich granulirtes Zinn (3 Atome auf 2 Mol. Nitril) eingetragen, nach einigem Kochen mit Salzsäure bis zur Lösung des Zinns erhitzt und das gebildete o-Azoxybenzonitril dann aus Amylalkohol umkrystallisirt. Durch mehrstündiges Erhitzen mit der dreifachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 im geschlossenen Rohre auf 180 bis 190° wird es in das aus Nitrobenzol in hellbraunen, bei 320° noch nicht schmelzenden, in allen gewöhnlichen Solventien unlöslichen Prismen krystallisirende *o-Azoxybenzimid*, $C_{14}H_9N_3O_3$, übergeführt. Die Bildung von o-Azoxybenzoësäure war daneben nicht nachzuweisen. Das o-Azoxybenzonitril, ebenso wie das Azoxybenzol aus Nitrobenzol, durch Kochen von o-Nitrobenzonitril mit methylalkoholischem Natron darzustellen, gelang nicht. An seiner Stelle entstand dabei das weifse, bei 128 bis 129° schmelzende, Blättchen bildende *Methylsalicylsäureamid*, $C_8H_9NO_2$. Die Darstellung endlich des o-Amidobenzonitrils aus o-Nitrobenzonitril mit Zinn und Salzsäure gelingt, indem man das o-Nitrobenzonitril (26 g) mit Salzsäure (120 ccm) und granulirtem Zinn (55 g) bei mittlerer Temperatur reducirt. Nach dem Ausfällen des Zinns aus der auf 1 Liter verdünnten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff macht man die Flüssigkeit alkalisch, extrahirt sie mehrfach mit Aether, wäscht die ätherische Lösung zur Entfernung des bei dieser Reaction in beträchtlicher Menge sich bildenden Amidobenzamids mit Wasser und unterwirft das aus der ätherischen Lösung hinterbleibende Nitril nach dem Trocknen über Aetzkali der fractionirten Destillation. Das so erhaltene *o-Amidobenzonitril*, $C_7H_6N_2$, bildet eine unter 760 mm Druck bei 264 bis 266° siedende, farblose, alsbald zu derben Krystallen erstarrende Flüssigkeit. Es schmilzt bei 46 bis 47°, ist in Alkohol, Aether,

Chloroform, Benzol und Essigäther leicht, in heifsem Wasser und Ligroin mäfsig, in kaltem Wasser und Ligroin schwer löslich und krystallisirt aus Ligroin in lanzettförmigen, völlig weifsen, an der Luft sich aber bald gelb färbenden Krystallen. Aus seiner Lösung in Säuren wird es durch Alkalien nur schwierig wieder abgeschieden. Das *salzsaure Salz*, $C_7H_6N_2 . HCl$, bildet schöne, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser mäfsig lösliche Tafeln.

Wt.

Ad. Claus. Zur Kenntnifs des Kyaphenins und einiger substituirter Benzonitrile [1]). — Verfasser wies darauf hin, dafs das zuerst von Cloëz [2]) dargestellte *m-Trinitrokyaphenin*, $(NO_2-C_6H_4-CN)_3$, leicht und in guter Ausbeute durch vier- bis fünfstündiges Digeriren von Kyaphenin mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 auf dem Wasserbade und Eintragen des Reactionsproductes in kaltes Wasser in farblosen Flocken erhalten wird. Es ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich und krystallisirt beim Erkalten der heifs gesättigten, salpetersauren Lösung in Form von kleinen Nädelchen aus, welche unter Zersetzung unscharf bei 250 bis 260° schmelzen. Im Gegensatz zum Kyaphenin wird es beim Kochen mit Schwefelsäure leicht verseift, wobei als einziges Verseifungsproduct die bei 141° schmelzende m-Nitrobenzoësäure entsteht. Bei seiner Reduction mit Zinn und Salzsäure in der Wärme erhält man ein Gemisch von m-Nitrobenzoësäure und m-Amidobenzoësäure. Beim Erhitzen desselben mit Schwefelammonium im geschlossenen Rohre über 200° tritt eine weitergehende Zersetzung unter Bildung harzartiger Producte ein. Hiernach zeigt sich das m-Trinitrokyaphenin zu einfachen Umsetzungen wenig geeignet. — Im Weiteren fand Verfasser, dafs die drei nitrirten Benzonitrile durch rauchende Schwefelsäure nicht zu Kyapheninen polymerisirt werden können, sondern entsprechend der Reihenfolge Meta-, Para-, Ortho- immer leichter einer tiefer gehenden Zersetzung durch Schwefelsäure anheimfallen. Auch die Ueberführung des einfachen Benzonitrils in Kyaphenin durch rauchende Schwefelsäure ist durchaus keine glatte und verläuft auch nicht annähernd quantitativ, da die Ausbeute an Kyaphenin höchstens 10 Proc. beträgt, während der weitaus gröfste Theil des Benzonitrils in sauerstoffhaltige Verbindungen, Benzamid, Dibenzoylimid u. s. w., umgewandelt wird. *m-Nitrobenzonitril* wird durch Eintragen in Schwefelsäurehydrat in das bei 143° schmelzende und bei 310 bis 315° siedende *m-Nitrobenz-*

[1]) J. pr. Chem. [2] 51, 399—414. — [2]) Ann. Chem. 115, 13.

amid, $NO_2-C_6H_4-CO-NH_2$, übergeführt, welches in bernsteingelben, bis 4 mm langen Prismen krystallisirt, die nach Messungen von C. C. Stuhlmann dem monosymmetrischen Krystallsysteme angehören. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 1,3473:1:?$; der Winkel $\beta = 109^0 14'$. Beobachtete Formen sind: {001} OP; {110} ∞P; gemessene Winkel: (110):(110) = 103° 40′; (110):(001) = 78° 15′. Durch Eintragen in rauchende Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,845 wird das m-Nitrobenzonitril in *Di-m-nitrobenzoylimid*, $(NO_2-C_6H_4-CO)_2NH$, übergeführt, welches bei 199° schmelzende, in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. schwer, in Eisessig und Aceton leicht lösliche, grofse, farblose, dünne Tafeln bildet, die nach Messungen von C. C. Stuhlmann dem monosymmetrischen Systeme angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 2,3994:1:?$; der Winkel $\beta = 120^0 15'$. Beobachtete Formen sind: {001} OP; {110} ∞P; {100} $\infty P \infty$; gemessene Winkel: (100):(110) = 64° 14′, (100):(001) = 59° 30′; (110):(001) = 77° 21′. Die Axenebene ist die Symmetrieebene. Erhitzt man das bei 199° schmelzende Di-m-nitrobenzoylimid längere Zeit auf 120°, so kann es auch schon bei dieser Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, die beim raschen Abkühlen zu einer glasartigen Masse erstarrt und in diesem Zustande noch niedriger schmilzt, so dafs der Schmelzpunkt sogar auf 80° herabgedrückt werden kann. Beim Erwärmen mit einem Gemisch von gleichen Volumtheilen Schwefelsäurehydrat und Wasser wird das Di-m-nitrobenzoylimid zu m-Nitrobenzoësäure und Ammoniumsulfat verseift, während es durch Natronlauge in der Wärme zu m-Nitrobenzamid und m-nitrobenzoësaurem Natrium verseift wird. Das *p-Nitrobenzonitril* wird analog der m-Verbindung durch Schwefelsäurehydrat in das bei 198° schmelzende *p-Nitrobenzamid* umgewandelt. Dagegen wird es durch rauchende Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,845 bis zur Abspaltung von Salpetersäure zersetzt, erleidet also diese tief gehende Zersetzung unter Umständen, unter denen das m-Nitrobenzonitril in das Di-m-nitrobenzoylimid, das Benzonitril in Kyaphenin übergeführt wird. Das *o-Nitrobenzonitril* endlich fällt derselben tief gehenden Zersetzung, welche das p-Nitrobenzonitril durch rauchende Schwefelsäure, wie eben beschrieben, erleidet, schon unter der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur anheim. Die Ueberführung des o-Nitrobenzonitrils in das lange, glasglänzende, farblose, bei 174° schmelzende und bei 317° unzersetzt destillirende Nadeln bildende *o-Nitrobenzamid* gelang am besten durch kurzes Kochen mit dem zehnfachen Volumen Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,6 (70 Proc. Schwefelsäure-

hydrat und 30 Proc. Wasser). Da die Polymerisirung der drei Nitrobenzonitrile vermittelst rauchender Schwefelsäure nicht gelang, wurde versucht, das *m-Nitrobenzonitril* auf dem anderen von Cloëz[1]) zur Darstellung des Kyaphenins angegebenen Wege mittelst Natriums zu polymerisiren, dabei aber stets wieder unverändertes m-Nitrobenzonitril zurückgewonnen. Auch zeigte es sich, dafs die directe Nitrirung des m-Nitrobenzonitrils mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 oder einem Gemisch aus gleichen Theilen dieser rauchenden Salpetersäure und Schwefelsäure nicht gelingt. Erst nach zweistündigem Kochen mit diesem Nitrirungsgemisch wurde vollständige Nitrirung erzielt, wobei aber gleichzeitig die Verseifung des Nitrils zu der bei 202° schmelzenden *(3,5)-Dinitrobenzoësäure* erfolgte. Auch gegen Brom verhält sich das m-Nitrobenzonitril aufserordentlich widerstandsfähig. Erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 200 bis 220° wirkt das Brom auf dasselbe ein, wobei aber sofort eine complicirte, tiefer gehende Zersetzung eintritt. In gleicher Weise wie die Nitrobenzonitrile wurden auch verschiedene Halogenderivate des Benzonitrils zu den entsprechenden Kyapheninen zu polymerisiren versucht, aber mit dem gleichen negativen Erfolge. — Schliefslich wies Verfasser noch darauf hin, dafs das *(2, 3, 5, 6)-Tetrabromanilin*, $C_6HBr_4-NH_2$, der Diazotirung ebenso unzugänglich ist wie das von Koerner[2]) diesbezüglich untersuchte Pentabromanilin. Die Darstellung des *(2,3,5,6)-Tetrabromanilins* geschieht in folgender Weise: Tetrabrombenzol wird durch Lösen in reiner Salpetersäure vom spec. Gew. 1,50, zwölfstündiges Digeriren der Lösung auf dem Wasserbade und Eingiefsen des Reactionsproductes danach in Wasser in *(2, 3, 5, 6)-Tetrabrom-1-nitrobenzol*, $C_6HBr_4NO_2$, übergeführt, welches aus Alkohol in farblosen, kleinen, glitzernden, bei 168° schmelzenden Blättchen krystallisirt und durch Reduction in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure im Ueberschufs in (2, 3, 5, 6)-Tetrabromanilin übergeführt wird, das aus Alkohol in kleinen, glänzenden, farblosen, bei 130° schmelzenden Nadeln krystallisirt erhalten wird. *Wt.*

A. Shukoff. Ueber die Ursache der Farbenerscheinungen, welche 1, 3, 5-Dinitrobenzoësäure mit Alkalien giebt[3]). — Die *1, 3, 5-Dinitrobenzoësäure* wurde direct aus der Benzoësäure nach einer etwas modificirten Vorschrift von Hübner[4]) in der Weise

[1]) JB. f. 1868, S. 715. — [2]) JB. f. 1875, S. 344. — [3]) Ber. 28, 1800—1803. — [4]) Ann. Chem. 222, 72; JB. f. 1883, S. 1123 f.

dargestellt, dafs 50 g Benzoësäure unter Erwärmen in 500 g concentrirter Schwefelsäure gelöst, die erkaltete Lösung unter Kühlung in kleinen Portionen mit rauchender Salpetersäure (ein Drittel des Volumens der Schwefelsäure) versetzt, und das Reactionsgemisch danach acht bis zehn Stunden auf dem Wasserbade und danach eine bis zwei Stunden auf dem Sandbade erhitzt wurde, bis keine rothen Dämpfe mehr entwichen. Danach wurde es in 4 bis 5 Liter Eiswasser gegossen und die hierbei ausfallende Säure zu ihrer Reinigung noch mit einer geringen Menge Wasser gekocht, wobei die Mononitrobenzoësäure bezw. die unveränderte Benzoësäure in Lösung gehen. Diese *1, 3, 5-Dinitrobenzoësäure* giebt, wie schon V. Meyer[1]) beobachtete, mit Alkalien folgende Lösungen: 1. mit 1 Aeq. Alkali oder weniger eine farblose Lösung, 2. mit mehr verdünntem Alkali eine gelbrothe Lösung, 3. mit sehr viel concentrirtem Alkali eine tief violette Lösung, 4. beim kurzen Stehenlassen dieser Lösung eine wieder farblos werdende Lösung und 5. beim andauernden Stehenlassen der letzteren Lösung eine fuchsinrothe Lösung. Die ersten vier Lösungen geben nach den Untersuchungen des Verfassers beim Ansäuern die unveränderte Säure und sind also wohl als neutrale und basische Salze aufzufassen, von welchen die letzteren entstehen, indem die Wasserstoffatome des Benzolkerns ersetzt werden. Dagegen giebt die fünfte, beständige rothe Lösung beim Ansäuern zwei neue Säuren, welche folgendermafsen gewonnen wurden: Unter Umrühren wurde eine Lösung von 10 g Dinitrobenzoësäure in 250 ccm Wasser und wenig Natron in 1,5 bis 2 Liter wässeriger Natronlauge (1 : 3) eingetragen, das Reactionsgemisch über Nacht stehen gelassen, danach unter Kühlung mit Salzsäure neutralisirt, der sich hierbei abscheidende Niederschlag abfiltrirt und das braunrothe Filtrat mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterliefs nach dem Verdunsten eine harzartige Masse. Der bei dem Neutralisiren mit Salzsäure entstehende Niederschlag wurde in Soda gelöst, durch Ansäuern wieder ausgefällt, in Alkohol gelöst, mit Wasser wieder gefällt, mit Aether gewaschen und auf diese Weise in Gestalt eines fast weifsen bezw. schwach bräunlichen Pulvers gewonnen, welches über 200° schmilzt, sich aber schon vor dem Schmelzen zersetzt und in Wasser, kaltem Aether und Benzol fast unlöslich, dagegen in Alkohol sehr leicht löslich ist. Der Körper hat die Formel $C_{14}H_3N_4O_9$, welche auf eine *Dinitroazoxybenzoësäure* stimmt. Ein Versuch, diese Säure mit

[1]) Ber. 27, 3158; JB. f. 1894, S. 1480.

Zinn und Salzsäure zu reduciren, gelang nicht. Beim Auflösen in Natron giebt die Säure eine leicht braun gefärbte Lösung, aber schon bei einem geringen Ueberschufs an Natron fällt das Natriumsalz in gallertartigen Flocken aus. Die aus der ätherischen Lösung hinterbleibende harzartige Masse wurde durch mehrmaliges Lösen in siedendem Benzol gereinigt und so schliefslich ein hellgelb gefärbtes, amorphes, schon unter 200° unter Zersetzung schmelzendes, in Wasser, Aether, Alkohol und siedendem Benzol leicht lösliches Pulver erhalten, welches die Formel $C_{14}H_{10}N_2O_{11}$ besitzt, was auf eine *Azoxygallussäure* stimmt. Die Lösungen dieser Säure in fixen Alkalien und Barytwasser sind intensiv fuchsinroth gefärbt, und demnach ist nur diese Azoxygallussäure die Ursache der von V. Meyer (l. c.) beobachteten fuchsinrothen Färbung der Lösung der 1, 3, 5 - Dinitrobenzoësäure in sehr viel concentrirtem Alkali. Die 1, 3, 5 - Dinitrobenzoësäure giebt also mit Alkalien vier verschiedene — neutrale und basische — Salzlösungen, welche sich sämmtlich von ihr selbst ableiten, und welche farblos, orange, tiefviolett und wieder farblos sind. Aufserdem liefert sie durch weitergehende Zersetzung unter Abspaltung von Nitrogruppen und Reduction zweier derselben zur Azoxygruppe Säuren, deren Analyse auf die Formeln einer *Azoxydinitrobenzoësäure* und einer *Azoxytrihydroxybenzoësäure* stimmen, welche Namen übrigens nur das Ergebnifs der Analyse ausdrücken, während Constitution der Säuren nicht direct bestimmt werden konnte. Die Bildung der Azoxytrihydroxybenzoësäure läfst sich leicht erklären. Wie sonst bei der Reduction der Nitrokörper zu Azokörpern vermittelst alkoholischen Alkalis der Alkohol oxydirt wird, so wird hier bei Abwesenheit von Alkohol in der alkalischen Lösung ein Theil der angewandten Substanz selbst oxydirt, was ohne Zweifel die Ursache des Entstehens der hoch hydroxylirten Azoxybenzoësäure ist. *Wt.*

Fr. Grell. Zur Kenntnifs der Dinitrobenzoësäuren [1]). — Verfasser stellte im Anschlufs an seine frühere Untersuchung über die Dinitrotoluole [2]), die bisher nur durch Nitriren der o - Nitrobenzoësäure gewonnene *2, 5 - Dinitrobenzoësäure* und die bis jetzt überhaupt noch nicht beschriebene *2, 3-Dinitrobenzoësäure* durch Oxydation der entsprechenden Dinitrotoluole mit Salpetersäure im geschlossenen Rohre bei 140 bis 150° dar. Das 2, 5-Dinitrotoluol wurde aus dem 5-Nitro-o-toluidin durch Ersatz der Amidogruppe durch die Nitrogruppe vermittelst der Sandmeyer'schen Reaction

[1]) Ber. 28, 2564—2565. — [2]) Ber. 27, 2209; JB. f. 1894, S. 1279.

erhalten. Es zeigte, übereinstimmend mit den Angaben von Rozanski[1]), den Schmelzp. 52,5° und lieferte beim Erhitzen mit Salpetersäure im geschlossenen Rohre eine Säure, welche alle Eigenschaften der Griefs'schen Dinitrobenzoësäure besafs. Das von Rozanski (l. c.) zuerst beschriebene 2,3-Dinitrotoluol wurde aus dem von Lellmann und Würthner[2]) aus den Nitrirungsproducten des o-Acettoluids zuerst isolirten 3-Nitro-o-toluidin gewonnen, indem auch hier nach dem Sandmeyer'schen Verfahren die Amidogruppe durch die Nitrogruppe ersetzt wurde. Das so erhaltene *2,3-Dinitrotoluol* bildet farblose, bei 63° schmelzende Nädelchen, und die durch Erhitzen desselben mit Salpetersäure im geschlossenen Rohre gewonnene *2,3-Dinitrobenzoësäure* stellt weifse, bei 201° schmelzende, in Aether, Alkohol und Essigsäure leicht, in Wasser schwerer, in Benzol sehr schwer lösliche Kryställchen dar. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_3(NO_2)_2COO]_2Ba . 4H_2O$, enthält 4 Mol. Krystallwasser. *Wt.*

Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M. Verwendung von Trinitrobenzoësäure bezw. deren Salzen zur Herstellung von Sprengstoffen. D. R.-P. Nr. 79314[3]). — *Trinitrobenzoësäure* und ihre Salze (z. B. das Ammonium-, Baryum-, Blei- u. s. w. Salz) lassen sich wie die Pikrinsäure als Sprengstoffe verwenden. Man wendet sie am besten in comprimirtem Zustande, event. in Verbindung mit Sauerstoffträgern, wie Ammoniumnitrat, an. *Smdt.*

Ira Remsen. Ueber die beiden isomeren Chloride der o-Sulfobenzoësäure[4]). — Verfasser fand, dafs bei der Einwirkung von Anilin auf das Chlorid der o-Sulfobenzoësäure zwei Producte von der Formel $C_{19}H_{16}N_2SO_3$ und dafs beim Behandeln von o-Sulfobenzoësäurechlorid mit m- und p-Toluidin ebenfalls ähnliche, gut charakterisirte und leicht rein zu erhaltende Verbindungen entstehen, welche sich von zwei isomeren, den Formeln $C_6H_4(-COCl, -SO_2Cl)$ und $C_6H_4(-CCl_2-, -SO_2-)O$ entsprechenden Chloriden ableiten. In der That stellte es sich heraus, dafs das *o-Sulfobenzoësäurechlorid* ein Gemisch zweier Chloride ist, von denen das eine bei 76° schmilzt und mit dem von Remsen und Dohme[5]) beschriebenen identisch gefunden wurde, während das andere, welches Anfangs nur im öligen Zustande erhalten wurde, bei 21,5 bis 22,5° schmilzt. Das bei 76° schmelzende Chlorid ist

---

[1]) Ber. 22, 2679; JB. f. 1889, S. 1723 ff.; siehe auch Nietzki u. Guitermann, Ber. 21, 433; JB. f. 1888, S. 1340 ff. — [2]) Ann. Chem. 228, 240; JB. f. 1885, S. 881 ff. — [3]) Patentbl. 16, 168. — [4]) Amer. Chem. J. 17, 309—311. — [5]) Daselbst 11, 341; JB. f. 1889, S. 1875 ff.

äufserst wahrscheinlich das *symmetrische* von der Formel C_6H_4 ($-COCl$, $-SO_2Cl$) und das niedriger schmelzende das *unsymmetrische* von der Formel $C_6H_4(-CCl_2-, -SO_2-)O$, und demgemäfs haben die beiden oben erwähnten Anilide die Formel C_6H_4 ($-CONHC_6H_5, -SO_2NHC_6H_5$) und $C_6H_4[-C(NHC_6H_5)_2-, -SO_2-]O$. Beide isomeren Chloride geben beim Behandeln mit Wasser gewöhnliche o-Sulfobenzoësäure. Beim Behandeln mit Ammoniak giebt das symmetrische Chlorid Benzoësulfinid, das unsymmetrische Chlorid das Ammoniumsalz der o-Cyanbenzolsulfosäure. Aus der Thatsache, dafs Ammoniak auf das unsymmetrische Chlorid viel leichter einwirkt als auf das symmetrische, wurde eine Methode zur Reindarstellung des symmetrischen Chlorids abgeleitet. Andere Reagentien, wie Wasser und kaustische Alkalien, wirken ebenfalls zuerst auf das unsymmetrische Chlorid ein. Bei der Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf das Gemisch der beiden Chloride entsteht zuerst *o-Benzoylbenzolsulfosäurechlorid*, $C_6H_4(-COC_6H_5, -SO_2Cl)$, welches auch beim Behandeln des reinen symmetrischen Chlorids mit Benzol und Aluminiumchlorid erhalten wird. Bei andauernder Einwirkung aber von Benzol und Aluminiumchlorid auf das Gemisch der Chloride bildet sich *o-Benzoyldiphenylsulfon*, $C_6H_4(-COC_6H_5, -SO_2C_6H_5)$, welches beim Schmelzen mit Aetzkali in Diphenylsulfon und Benzoësäure gespalten wird. Die Einwirkung der Phenole auf die Chloride ist noch nicht ganz aufgeklärt, es steht nur so viel bis jetzt fest, dafs beide Chloride das Bestreben haben, dabei schliefslich einen dem Phenolphtaleïn ähnlichen Farbstoff zu bilden, dagegen aber krystallisirte Producte zu liefern, wenn die Reaction schon nach einigen Minuten unterbrochen wird. Auf solche Weise wurde sowohl aus dem Gemische der Chloride als auch aus dem reinen symmetrischen Chloride der *normale Phenyläther der o-Sulfobenzoësäure*, C_6H_4 ($-COOC_6H_5$, $-SO_2OC_6H_5$), gewonnen. *Wt.*

Ira Remsen und C. E. Coates jun. Einwirkung des Anilins und der Toluidine auf o-Sulfobenzoësäure und ihre Chloride[1]. — Die Verfasser erhielten die neutralen und sauren Anilin-, o-, m- und p-Toluidinsalze der o-Sulfobenzoësäure durch Erhitzen derselben (1 Mol.) in wässeriger Lösung mit 2 bezw. 1 Mol. Anilin, o-, m- und p-Toluidin. Beim Kochen mit Wasser gehen die neutralen Salze unter Abspaltung von Anilin bezw. o-, m-, p-Toluidin in die sauren Salze über und beim Erhitzen für sich auf ca. 200° geben sie ebenfalls Anilin, bezw. o-, m-, p-Toluidin

[1]) Amer. Chem. J. 17, 311—330.

ab unter Bildung von gummiartigen, nicht näher untersuchten Körpern. Das *neutrale Anilinsalz der o-Sulfobenzoësäure*, $C_6H_4[-COOH(NH_2C_6H_5), -SO_2OH(NH_2C_6H_5)]$, krystallisirt in dicken, fast farblosen, am Licht sich färbenden, in Alkohol und ziemlich viel heifsem Wasser löslichen, bei 165° schmelzenden und bei 185° sich zersetzenden Nadeln oder Prismen. Das *saure Anilinsalz der o-Sulfobenzoësäure*, $C_6H_4[-COOH, -SO_2OH(NH_2C_6H_5)].H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende weifse Nadeln, welche dasselbe bei 112° verlieren. Das *neutrale p-Toluidinsalz*, $C_6H_4[-COOH(NH_2C_6H_4CH_3), -SO_2OH(NH_2C_6H_4CH_3)]$, erscheint in langen, dicken, farblosen, am Licht sich gelb färbenden, bei 197° schmelzenden, in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem Wasser leichter löslichen Nadeln. Das *saure p-Toluidinsalz*, $C_6H_4[-COOH, -SO_2OH(NH_2C_6H_4CH_3)].H_2O$, stellt in Wasser sehr leicht lösliche, farblose Nadeln dar, welche ihr 1 Mol. Krystallwasser bei 100 bis 110° verlieren. Das *neutrale m-Toluidinsalz*, $C_6H_4[-COOH(NH_2C_6H_4CH_3), -SO_2OH(NH_2C_6H_4CH_3)]$, bildet kleine, körnige, weifse, am Licht sich röthlich färbende, bei 163,5° schmelzende Krystalle. Das *saure m-Toluidinsalz*, $C_6H_4[-COOH, -SO_2OH(NH_2C_6H_4CH_3)].{}^1/_2H_2O$, erscheint in grofsen, rhombischen, farblosen, sich bald roth färbenden, in Wasser leicht löslichen, bei 110° zuerst schmelzenden, darauf wieder fest werdenden und schliefslich bei 164° schmelzenden Krystallen. Das *neutrale o-Toluidinsalz*, $C_6H_4[-COOH(NH_2C_6H_4CH_3), -SO_2OH(NH_2C_6H_4CH_3)]$, krystallisirt in weifsen, sich röthlich färbenden, in Wasser leicht löslichen, bei 127,5° schmelzenden Nadeln. Das *saure o-Toluidinsalz*, $C_6H_4[-COOH, -SO_2OH(NH_2C_6H_4CH_3)].{}^1/_2H_2O$, endlich stellt weifse, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln dar. Beim Behandeln von o-Sulfobenzoësäurechlorid mit Anilin erhält man je nach den Versuchsbedingungen ein schmelzbares Anilid, ein unschmelzbares Anilid oder das Anilid der o-Sulfobenzoësäure. Das *schmelzbare Anilid der o-Sulfobenzoësäure* wird erhalten, indem Anilin im Ueberschufs in ziemlich viel kaltem Wasser aufgeschlemmt, danach langsam mit o-Sulfobenzoësäurechlorid versetzt, nach längerem Stehen die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Salzsäure gekocht, danach in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure aus der concentrirten, schwach alkalischen Lösung ausgefällt wird. Das so in weifsen Flocken ausgeschiedene *Anilid* krystallisirt aus Alkohol, worin es in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, in Nadeln, die nicht ganz scharf bei 196° schmelzen und sich beim längeren Stehen in der Mutterlauge in

Prismen verwandeln. Das *nicht schmelzbare Anilid der o-Sulfobenzoësäure* erhält man bei der directen Einwirkung von o-Sulfobenzoësäurechlorid (1 Mol.) auf Anilin (2 Mol.), es wird ebenfalls durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure und ferneres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es bildet orthorhombische, durch die Basis begrenzte Prismen. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallalkohol, welches sie erst nach längerem Erhitzen auf 130° verlieren. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 270 bis 280°. Diese beiden isomeren Anilide sind wahrscheinlich gemäfs den Formeln: I. $C_6H_4(-CONHC_6H_5, -SO_2NHC_6H_5)$ und II. $C_6H_4[-CO(NHC_6H_5)_2-, -SO_2-]O$ constituirt. Sie lösen sich beide in fixen Alkalien und Alkalicarbonaten und werden durch Säuren aus diesen Lösungen wieder ausgefällt. Läfst man 1 Mol. Anilin auf etwas mehr als 1 Mol. o-Sulfobenzoësäurechlorid direct einwirken, entsteht das *Anil der o-Sulfobenzoësäure*, $C_6H_4(-CO-, -SO-)NC_6H_5$, welches aus Alkohol in langen, weifsen, bei 190,5° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether in der Hitze leicht, in der Kälte schwer, in heifsem Chloroform schwer löslichen Blättchen oder Nadeln krystallisirt und durch längeres Kochen mit verdünntem Alkali in die *Anilsäure*, $C_6H_4(-COOH, -SO_2NHC_6H_5)$, übergeführt wird, die weifse, körnige, in heifsem Wasser, Alkohol, Alkalien und Alkalicarbonaten lösliche Krystalle bildet und beim Erhitzen über 200° wieder in das Anil zurückverwandelt wird. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_4(-COO-, -SO_2NHC_6H_5)]_2Ba . H_2O$, erscheint in kleinen, in Wasser und Alkohol löslichen Nadeln. Beim Behandeln von o-Sulfobenzoësäurechlorid mit o-, m- und p-Toluidin erhält man ganz analoge Verbindungen. Das dem Anil analog dargestellte *o-Sulfobenzoë-p-tolil*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NC_6H_4CH_3$, krystallisirt in Bündeln feiner, vollkommen weifser, bei 195,5° schmelzender, in Wasser und Alkalien unlöslicher, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem Alkohol und Aether leichter löslicher Nadeln. Beim längeren Kochen mit Alkalien wird es zersetzt unter Bildung der *p-Tolilsäure*, $C_6H_4(-COOH, -SO_2NHC_6H_4CH_3)$, welche in ihrem Aussehen der Anilsäure gleicht, in Alkalien und Alkohol leicht, aber in Wasser nicht so leicht löslich ist wie jene. Das *Baryumsalz* wurde nur in öliger Form erhalten, es enthält anscheinend 3 Mol. Krystallwasser. Das dem Anilid analog dargestellte *o-Sulfobenzoë-p-toluid* krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen, in Aether, Chloroform und kaltem Wasser nicht, in heifsem Wasser fast nicht, in Alkalien löslichen Würfeln, welche sich beim Erhitzen bis auf 250° nicht verändern. Das dem schmelzbaren

Anilid entsprechend dargestellte *p-Toluid* wurde nur in geringer Menge erhalten. Es läfst sich von dem nicht schmelzenden p-Toluid durch Lösen in Chloroform, worin jenes unlöslich ist, trennen und bildet, aus Alkohol krystallisirt, gegen 196° schmelzende Nadeln, welche sich, wie das Anilid, beim Stehen in der Mutterlauge in Prismen verwandeln. Das *o-Sulfobenzoë-m-tolil*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NC_6H_4CH_3$, wird in farblosen, bei 147,5° schmelzenden Nadeln gewonnen und das nicht schmelzende *o-Sulfobenzoë-m-toluid* wird in kurzen, prismatischen Krystallen erhalten, welche bei 250° noch nicht schmelzen und 1 Mol. Krystallalkohol enthalten. Das schmelzbare *m-Toluid* krystallisirt dagegen aus Alkohol in grofsen, in Alkohol, Aether und Chloroform löslichen, bei 161,5 bis 162,5° schmelzenden Körnern. Das *o-Sulfobenzoë-o-tolil*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NC_6H_4CH_3$, ist in Alkohol leichter löslich wie die m- und p-Verbindung und bildet kurze, dicke, unscharf bei 172 bis 175° schmelzende Nadeln oder Tafeln. Das nicht schmelzende *o-Sulfobenzoë-o-toluid* scheint aus Alkohol mit 2 Mol. Krystallalkohol in Prismen zu krystallisiren, welche nur unter Zersetzung schmelzen. Ein schmelzbares *o-Toluid* zu erhalten, gelang nicht. *Wt.*

Ira Remsen und E. P. Kohler. Weitere Untersuchung der Einwirkung von Anilin auf die Chloride der o-Sulfobenzoësäure[1]. — Die Verfasser fanden, dafs das aus dem Kaliumsalze der o-Sulfobenzoësäure dargestellte *o-Sulfobenzoësäurechlorid*, welches sich anfangs in öliger Form abscheidet, beim Behandeln mit kaltem Wasser in ein Haufwerk in einer öligen Masse eingebetteter Krystalle übergeht, welche letzteren, von dem Oel getrennt und aus Benzol, Aether oder Chloroform umkrystallisirt, den Schmelzp. 76° zeigten und sich mit dem von Remsen und Dohme[2] beschriebenen o-Sulfobenzoësäurechlorid als völlig identisch erwiesen. Sie schlossen daraus, dafs das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salze der o-Sulfobenzoësäure entstehende o-Sulfobenzoësäurechlorid kein einheitliches Product ist, sondern aus zwei isomeren Verbindungen besteht, von denen die eine bei 76° schmilzt, während die andere ein Oel darstellt. Beim Erhitzen für sich oder mit Phosphorpentachlorid wird das o-Sulfobenzoësäurechlorid in o-Chlorbenzoësäurechlorid übergeführt. Bei der Einwirkung von Anilin in Gegenwart von Wasser auf das Gemisch des bei 76° schmelzenden und des öligen Chlorids erhält man ein Gemisch des schmelzbaren und des nicht schmelzbaren

[1] Amer. Chem. J. 17, 330—347. — [2] Daselbst 11, 332; JB. f. 1889, S. 1875 ff.

Anilids und daneben noch etwas Anilinsalz der o-Sulfanilidobenzoësäure. Läfst man das Anilin dagegen trocken auf das Gemisch der beiden Chloride einwirken, so entsteht ein Gemisch von dem Anil der o-Sulfobenzoësäure, mit dem nicht schmelzbaren Anilid und etwas Anilinsalz der o-Sulfanilbenzoësäure. Bei der Einwirkung von Anilin bei Gegenwart von Wasser auf das bei 76° schmelzende Chlorid allein erhält man nur das schmelzbare Anilid und bei der Einwirkung von trockenem Anilin auf dasselbe nur das Anil der o-Sulfobenzoësäure. Beim Behandeln von möglichst reinem öligen Chlorid mit Anilin werden dieselben Producte wie aus dem Gemisch der beiden Chloride erhalten. Im Weiteren wiesen die Verfasser nach, dafs das Anil der o-Sulfobenzoësäure in seinem chemischen Verhalten vollständig dem Benzoësulfinid gleicht, woraus sie folgerten, dafs das Anil das *symmetrische o-Sulfobenzoëanil*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NC_6H_5$, und das bei 76° schmelzende Chlorid das *symmetrische o-Sulfobenzoësäuredichlorid*, $C_6H_4(-COCl, -SO_2Cl)$, ist. Das Product der Einwirkung von Anilin auf das bei 76° schmelzende Chlorid ist demgemäfs auch das *symmetrische Anilid* von der Formel $C_6H_4(-CONHC_6H_5, -SO_2NHC_6H_5)$. Dasselbe schmilzt bei 196°. Das nicht schmelzende Anilid dagegen entsteht bei der Einwirkung von Anilin auf das flüssige Chlorid der o-Sulfobenzoësäure. Das o-Sulfobenzoëanil ist schwer vollständig rein zu erhalten. Es beginnt bei 180 bis 185° zu erweichen und schmilzt bei 190°. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es in das lange, farblose Nadeln darstellende *saure Anilinsalz der o-Sulfobenzoësäure*, $C_6H_4(-COOH, -SO_2OH.NH_2C_6H_5)$, übergeführt. Beim Kochen mit verdünnten Alkalien, worin es in der Kälte unlöslich ist, geht das Anil in *o-Sulfanilidobenzoësäure*, $C_6H_4(-COOH, -SO_2NHC_6H_5)$, über, welche beim Erhitzen wieder in das Anil zurückverwandelt wird. Beim Erhitzen mit Anilin giebt das Anil das schmelzbare Anilid, aber dagegen nicht das unschmelzbare. Das schmelzbare Anilid wird durch Salzsäure, ebenso wie das Anil, unter Bildung des sauren Anilinsalzes der o-Sulfobenzoësäure, $C_6H_4(-COOH, -SO_2OH.NH_2C_6H_5)$, zersetzt. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es unter Bildung von o-Sulfanilidobenzoësäure. Dagegen wird das nicht schmelzende Anilid weder von Salzsäure noch von Alkalien in der Wärme angegriffen. Die *o-Sulfanilidobenzoësäure*, $C_6H_4(-COOH, -SO_2NHC_6H_5)$, ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich und schmilzt bei 156°. Das *Anilinsalz*, $C_6H_4(-COOH.NH_2C_6H_5, -SO_2NHC_6H_5)$, krystallisirt in langen, farb-

losen, an der Luft sich röthlich färbenden, in Aether schwer, in Wasser und Alkohol leichter löslichen Prismen. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_4(-COO-, -SO_2NHC_6H_5)]_2Ba$, bildet sternförmig gruppirte, kleine, farblose Nadeln. *Wt.*

Ira Remsen und A. P. Saunders. Trennung der beiden Chloride der o-Sulfobenzoësäure[1]. — Durch Krystallisation des Gemisches der beiden Chloride der o-Sulfobenzoësäure aus Petroläther gelang es den Verfassern, auch das ölige Chlorid in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Auf solche Weise wird das höher, bei 76 bis 77°, schmelzende *Chlorid* in quadratischen, hohlen Krystallen, das niedriger schmelzende Chlorid in strahlenförmig vereinigten, zarten, glänzenden, weifsen Nadeln krystallisirt erhalten, deren Schmelzpunkt bei 21,5 bis 22,5° (uncorr.) liegt. Die Trennung der beiden Chloride gelingt auch auf anderem Wege, indem man das Gemisch derselben in Chloroform löst und die Lösung etwa eine Minute mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak schüttelt. Läfst man die Chloroformlösung darauf verdunsten, so krystallisirt reines, höher schmelzendes Chlorid aus, während das niedriger schmelzende durch das Ammoniak in eine wasserlösliche Verbindung umgewandelt ist. Wasser zersetzt beide Chloride in der Wärme und in der Kälte in gleicher Weise. Auch wässeriges Ammoniak wirkt in der Hitze auf beide Chloride in gleicher Weise unter Bildung von Benzoësulfinid, in der Kälte aber verschieden ein, indem es auch hier mit dem höher schmelzenden Chlorid Benzoësulfinid giebt, das niedriger schmelzende Chlorid aber in das Ammoniumsalz der *o-Cyanbenzolsulfosäure*, $C_6H_4(-CN, -SO_2OH)$, umwandelt. Die gleiche Umwandlung erfahren beide Chloride durch trockenes Ammoniakgas. Beide Chloride scheinen beim Behandeln mit Phenol das Bestreben zu haben, schliefslich einen dem Phenolphtaleïn ähnlichen Farbstoff zu bilden. Unterbricht man die Reaction aber schon nach kurzer Zeit, so erhält man *o-Sulfobenzoësäure-Diphenyläther*, $C_6H_4(-COOC_6H_5, -SO_2OC_6H_5)$, welcher aus Alkohol in glänzenden Blättchen oder zarten, flachen Nadeln krystallisirt, bei 117,5 bis 118,5° schmilzt und sich leicht in heifsem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und gar nicht in Wasser löst. Läfst man Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in der Kälte auf das Gemisch der beiden Chloride einwirken, so wird *o-Benzoylbenzolsulfonchlorid*, $C_6H_4(-COC_6H_5, -SO_2Cl)$, gebildet, welches aus Aether in feinen, bei 96 bis 97° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol,

[1] Amer. Chem. J. 17, 347—368.

Aether und Benzol leicht, in Petroläther schwer löslichen Krystallen erhalten wird und sich beim Kochen unter Bildung von *o-Benzoylbenzolsulfosäure*, $C_6H_4(-COC_6H_5, -SO_2OH)$, zersetzt, die in langen, durchsichtigen Krystallen gewonnen wird. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_4(-COC_6H_5, -SO_2OK)$, krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 181,5 bis 182,5° (uncorr.). Beim Erhitzen mit Aetzkali zersetzt es sich in benzoësaures und benzolsulfosaures Kalium. Der *o-Benzoylbenzolsulfosäure-Aethyläther*, $C_{15}H_{14}SO_4$, durch Erhitzen des Chlorids mit Alkohol dargestellt, schmilzt bei 125,5 bis 126,5° (uncorr.). Durch Ammoniak wird das o-Benzoylbenzolsulfonchlorid nicht in das Amid, sondern in das *Lactim der o-Benzoylbenzolsulfosäure*, $C_6H_4[-C(C_6H_5)=, -SO_2-)N$, übergeführt, welches aus Alkohol, worin es in der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslich ist, in flachen, bei 163° (uncorr.) schmelzenden, in Wasser unlöslichen Tafeln krystallisirt. Beim kurzen Erhitzen des o-Benzoylbenzolsulfonchlorids mit Anilin erhält man das *Anilid der o-Benzoylbenzolsulfosäure*, $C_{19}H_{15}SO_3N$, in flachen, kleinen, in heifsem Alkohol mäfsig, in kaltem Alkohol schwer löslichen, bei 143 bis 145° schmelzenden Blättchen oder Nadeln. Das höher schmelzende Chlorid der o-Sulfobenzoësäure liefert beim Behandeln mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ebenfalls o-Benzoylbenzolsulfonchlorid, so dafs es den Anschein hat, als wenn dasselbe bei seiner Bildung aus dem Gemisch der beiden Chloride dem höher schmelzenden, und nicht dem niedriger schmelzenden Chlorid seinen Ursprung verdankt. Erfolgt die Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf das Gemisch der beiden Chloride in der Hitze, so entsteht *o-Benzoyldiphenylsulfon*, $C_6H_4(-COC_6H_5, -SO_2C_6H_5)$, welches auch bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid sowohl auf o-Benzoylbenzolsulfonchlorid als auch auf das höher schmelzende Chlorid in der Wärme gewonnen wird. Dasselbe bildet, aus Alkohol krystallisirt, unregelmäfsig ausgebildete, bei 183,5 bis 184° (uncorr.) schmelzende, in Wasser unlösliche, in kaltem Alkohol fast unlösliche, in heifsem Alkohol wenig, in Benzol leichter lösliche Blättchen. Es zersetzt sich beim Schmelzen mit Aetzkali in Diphenylsulfon und Benzoësäure. Das niedriger schmelzende Chlorid gab beim Erhitzen mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid neben etwas o-Benzoyldiphenylsulfon eine kleine Menge bei 161 bis 162° (uncorr.) schmelzender Krystalle, welche möglicher Weise ein *Isomeres* des o-Benzoyldiphenylsulfons von der Formel $C_6H_4[-C(C_6H_5)_2-, -SO_2-]O$ darstellen. Die Versuche ergeben, dafs das höher schmelzende Chlorid der o-Sulfo-

benzoësäure das symmetrische von der Formel $C_6H_4(-COCl, -SO_2Cl)$ ist, während nicht mit Sicherheit erwiesen ist, dafs dem niedriger schmelzenden Chlorid die Formel $C_6H_4(-CCl_2-, -SO_2-)O$ zukommt. *Wt.*

W. J. Pope. o-Benzoësulfinid [1]). — Verfasser machte darauf aufmerksam, dafs das *o-Benzoësulfinid (Saccharin)* des Handels, welches ein mikrokrystallinisches, weifses Pulver darstellt, eine beträchtliche Menge von *p-Sulfaminbenzoësäure* enthält, wovon es durch Umkrystallisiren aus Aceton befreit werden kann. Aus kalter Acetonlösung scheidet sich das o-Benzoësulfinid in farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden, oft 2 cm langen Krystallen ab, die dem monosymmetrischen Krystallsysteme angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 2,7867:1:1,7187$, der Winkel $\beta = 76^{0}8'30''$. Beobachtete Formen sind: $a = \{100\}$; $c = \{001\}$; $q = \{011\}$; $r = \{\bar{1}01\}$ und $p = \{210\}$; gemessene Winkel: $a:c = (100):(001) = 76^{0}8'$; $a:r = (100):(\bar{1}01) = 68^{0}46'$; $c:r = (001):(\bar{1}01) = 35^{0}5'30''$; $a:c = (100):(00\bar{1}) = 103^{0}49'$; $a:q = (100):(011) = 82^{0}57'$; $a:q = (\bar{1}00):011) = 97^{0}3'$; $c:q = (001):(011) = 59^{0}4'$; $q:q = (011):(01\bar{1}) = 61^{0}52'$; $a:p = (100):(210) = 53^{0}24'$; $p:p = (210):(\bar{2}10) = 72^{0}50'$; $p:q = (210):(011) = 40^{0}25'$; $q:r = (011):(\bar{1}01) = 65^{0}7'$; $q:r = (01\bar{1}):(\bar{1}01) = 114^{0}49'$. Die Krystalle zeigen meistens einen rhomboëderähnlichen Habitus. Auch sind Zwillings- und Drillingskrystalle nicht selten. Beim Zerbrechen zeigen die Krystalle glänzende, bläulichweifse Phosphorescenz. Die Symmetrieebene ist die optische Axenebene. Beim Erhitzen sublimirt das o-Benzoësulfinid in langen, farblosen, glänzenden Nadeln, welche in ihrer Krystallform mit den oben beschriebenen Krystallen identisch sind. *Wt.*

Basler Chemische Fabrik Bindschedler in Basel. Verfahren zur Darstellung von Benzoësäuresulfinid (Saccharin). D. R.-P. Nr. 80713 [2]). — Thiosalicylsäure wird durch Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid (krystallisirt aus Benzol und schmilzt bei 154°), dieses durch Ammoniak oder Ammoniumcarbonat in das entsprechende Amid (krystallisirt aus Eisessig und schmilzt bei 239°) und letzteres durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (oder ähnlichen Oxydationsmitteln) in das Saccharin übergeführt. *Smdt.*

E. Riegler. Ueber das Verhalten des Saccharins zu den verschiedenen Enzymen [3]). — Verfasser hat das Verhalten von

[1]) Chem. Soc. J. 67, 985—990. — [2]) Patentbl. 16, 333. — [3]) Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. 35, 306—308; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 55.

Saccharinum purum raffinatum und dessen Natriumverbindung, das Saccharinum solubile, beide von Fahlberg, List u. Co., gegen mehrere Enzyme geprüft. Er findet 1., dafs von diesen Präparaten 0,05 Proc. die Pepsinverdauung nicht beeinflufst und 0,5 Proc. dieselbe zwar schwächt, aber nicht aufhebt; 2., dafs 0,5 Proc. Saccharinum purum, nicht aber die gleiche Menge Saccharinum solubile die Ptyalinwirkung aufhebt; 3., dafs 0,05 Proc. Saccharinum purum die Wirkung der Diastase nicht, wohl aber 0,1 Proc. dieses Präparates diese aufhebt, während selbst 0,4 Proc. Saccharinum solubile ohne Einflufs ist. Auch die Wirkung des Pankreassaftes soll durch Saccharin gehemmt werden. *Btz.*

Burkhard und Seifert. Ueber die conservirende Wirkung der Saccharinsorten [1]). — Die antiseptische Wirkung variabler Mengen Saccharin auf die Vergährung von Traubenzucker durch Hefe wurde bei Bruttemperatur bestimmt. Reinstes 100proc. Saccharin wirkt fünfmal schwächer antiseptisch als Salicylsäure; p-Sulfaminbenzoësäure und deren Natriumsalz, welche bis zu 40 Proc. im sogenannten „Saccharin. pur." bezw. „Saccharin. pur. leicht löslich" enthalten sind, sowie das sogenannte „leichtlösliche, raffinirte Saccharin" (100 Proc. Natriumsaccharin) haben praktisch keine antiseptische Wirkung. Von Wichtigkeit für Genufsmittel ist die Unvergährbarkeit des Saccharins selbst. *Btz.*

C. Böttinger. Ueber Sulfo-p-brombenzoësäuredichlorid [2]). — Verfasser erhielt das schon früher von ihm [3]) gewonnene *Sulfo-p-brombenzoësäuredichlorid*, $C_6H_3Br(-SO_2Cl, -COCl)$, nach folgendem Verfahren in reinem Zustande: Sulfo-p-brombenzoësäure wurde in wässeriger Lösung durch Neutralisiren mit Kalilauge in das neutrale Kaliumsalz übergeführt, das bei 120° scharf getrocknete, fein gepulverte Kaliumsalz in einer zur Verbindung des Zutritts der Luftfeuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Flasche mit niedrig siedendem Petroläther übergossen und bei Wasserbadtemperatur mit zwei Molekulargewichtstheilen Phosphorpentachlorid erhitzt. Nach beendeter Reaction wurde von dem ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt, das Filtrat mit dem gleichen Volum Aether versetzt und das Gemisch zur Entfernung des gebildeten Phosphoroxychlorids wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Petrolätherlösung schied sich dann das *Sulfo-p-brombenzoësäuredichlorid* in prachtvollen, schräg vierseitigen Tafeln aus. Dasselbe schmilzt

[1]) Pharm. Centr.-H. 36, 365—367; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 243. — [2]) Chemikerzeit. 19, 1684. — [3]) Ann. Chem. 191, 13; JB. f. 1878, S. 848.

bei 59° zu einer klaren Flüssigkeit und ist gegen Wasser so aufserordentlich empfindlich, dafs es beim kurzen Liegen an der Luft saure Dämpfe aushaucht. Beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak wird das Dichlorid, wie schon früher (l. c.) erwähnt, in ein Gemisch eines bei 128° schmelzenden *Aetheramids* und einer gegen 262° schmelzenden *Amidsäure* übergeführt. Die Amidsäure findet sich in der Mutterlauge des Aetheramids als Ammoniumsalz und wird aus diesem durch Salzsäure ausgeschieden. Sie kann auch aus dem Aetheramid durch Verseifen desselben mit Natronlauge erhalten werden. Diese gegen 262° schmelzende Amidsäure ist nicht identisch mit der ihr gleich zusammengesetzten, bei 229 bis 230° schmelzenden, vom Verfasser (l. c.) aus dem Monochlorid der Sulfo-p-brombenzoësäure gewonnenen Verbindung. Da nun das Monochlorid der Sulfo-p-brombenzoësäure in Folge seines Verhaltens gegen Wasser ohne Zweifel ein Sulfochlorid und die aus ihm dargestellte Amidsäure demnach als Sulfamid anzusprechen ist, mufs die gegen 262° schmelzende Amidsäure die Gruppe $CONH_2$ enthalten und also eine Sulfosäure sein. Dies stimmt auch mit folgenden Beobachtungen: Der dem Dichlorid entsprechende *Diäthyläther* zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Bildung von p-Brombenzoësäureäther. Aus der Mutterlauge des Diäthyläthers erhält man eine schön krystallisirende, in Wasser sehr leicht lösliche, bei 162° schmelzende und bei 157° schon erweichende Aethersäure, welche beim stärkeren Erhitzen ebenfalls p-Brombenzoësäureäther liefert, also die Sulfosäure dieses Aethers ist. Dagegen liefert das zu der gegen 262° schmelzenden Amidsäure führende, bei 128° schmelzende Aetheramid beim Erhitzen keine Spur von p-Brombenzoësäureäther, woraus folgt, dafs es der Sulfosäureäther des p-Brombenzamids ist. Schliefslich bemerkt Verfasser noch, dafs er bei seiner Untersuchung keine Spur von dem von Ullmann[1]) unter den Zersetzungsproducten des p-Sulfochlorbenzoësäuredichlorids aufgefundenen Diamides gefunden habe. *Wt.*

A. C. Langmuir. Ueber jodirte und jodosirte Benzolsulfosäuren[2]). — Verfasser untersuchte die drei Jodbenzolsulfosäuren auf ihre Fähigkeit, Jodosokörper zu bilden. Er erhielt die *p-Jodbenzolsulfosäure* durch Erhitzen von Jodbenzol mit 4 Thln. einer Mischung gleicher Theile rauchender und gewöhnlicher

[1]) Amer. Chem. J. 16, 530—543; JB. f. 1894, S. 1481 ff. — [2]) Ber. 28, 90—96.

Schwefelsäure im Wasserbade, bis eine Probe sich vollständig klar in Wasser löst, Verdünnen der Lösung nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Wasser und Versetzen derselben, nach dem Abfiltriren einer kleinen Menge Dijodsulfobenzids, unter häufigem Umschütteln mit 3 bis 4 Thln. kalter, gesättigter Kochsalzlösung. Das sich hierbei in schönen, weifsen Blättchen abscheidende *p-jodbenzolsulfosaure Natrium* wurde durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in ein bei 84° schmelzendes *Sulfochlorid* umgewandelt und dieses durch Einleiten von trockenem Chlorgas in seine Chloroformlösung in das *Jodidchlorid*, $C_6H_4(SO_2Cl)JCl_2$, übergeführt, welches eine schöne, hellgelbe, ziemlich unbeständige, bei 87 bis 90° unter Aufschäumen schmelzende Verbindung darstellt, die auf Jodkalium lebhaft einwirkt. Beim Behandeln mit 10proc., chemisch reiner Kalilauge liefert das Jodidchlorid der p-Jodbenzolsulfosäure keine Jodosoverbindung. Die *m-Jodbenzolsulfosäure* wurde aus der m-Sulfanilsäure dargestellt. Nitrobenzol wurde mit 6 Thln. rauchender Schwefelsäure im Wasserbade bis zur Beendigung der Reaction erhitzt, die Lösung mit Eis versetzt und mit festem Ammoniumcarbonat gesättigt. Das sich dabei abscheidende Ammoniumsalz der m-Nitrosulfosäure wurde abfiltrirt, mit gesättigter Salmiaklösung gewaschen, in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und mit Schwefelwasserstoff zu m-Sulfanilsäure reducirt. Die aus dem Ammoniumsalz mit concentrirter Salzsäure abgeschiedene m-Sulfanilsäure wurde in einem kleinen Ueberschufs von Natronlauge heifs gelöst, nach dem Erkalten mit der theoretischen Menge Natriumnitrit versetzt, das Gemisch langsam unter häufigem Umschütteln in einen Ueberschufs eiskalter, verdünnter Schwefelsäure eingegossen und die Lösung, aus welcher die gebildete Diazobenzolsulfosäure sich nicht abscheidet, mit Jodkalium gekocht, bis keine Stickstoffentwickelung mehr erfolgt, und dann eingedampft. Nachdem die kleine Menge von noch vorhandenem Jod mit schwefliger Säure entfernt war, wurde die *m-Jodbenzolsulfosäure* aus der Lösung mit Kochsalz ausgesalzen und das *Natriumsalz* derselben, $C_6H_4JSO_3Na.H_2O$, auf diese Weise in farblosen, glänzenden Blättchen erhalten. Das aus demselben durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid dargestellte *m-Jodbenzolsulfochlorid* stellt ein farbloses Oel dar, welches in einer Kältemischung zu einer aus langen, bei 23° schmelzenden Prismen bestehenden Krystallmasse erstarrt. Beim Erwärmen mit concentrirtem Ammoniak verwandelt es sich in das *m-Jodbenzolsulfamid*, $C_6H_4JSO_2NH_2$, welches aus heifsem Wasser in langen,

weiſsen, bei 152° schmelzenden, in kaltem Wasser schwer, in heiſsem Wasser leichter löslichen Nadeln oder Blättchen krystallisirt. Das aus dem Sulfochloride in gleicher Weise, wie bei der p-Säure, dargestellte *Jodidchlorid*, $C_6H_4(SO_2Cl)JCl_2$, schmilzt unter Schäumen bei 87°, besitzt ungefähr die gleichen Eigenschaften wie das p-Jodidchlorid und läſst sich auch ebenso wie dieses nicht durch 10proc. Natronlauge in eine Jodosoverbindung überführen. Für die Darstellung der *o-Jodbenzolsulfosäure* diente die nach der Vorschrift von Bahlmann[1]) dargestellte o-Amidobenzolsulfosäure als Ausgangsmaterial. Dieselbe wurde mit Wasser zu einem dicken Brei angerieben, unter Kühlung mit einem raschen Strom salpetriger Säure behandelt, bis sich eine Probe vollkommen klar in Wasser löste, der gebildete Diazokörper dann abfiltrirt und noch feucht in kleinen Mengen in rauchende Jodwasserstoffsäure eingetragen. Darauf wurde die Lösung aufgekocht und zur Entfernung des Ueberschusses von Jodwasserstoff und Jod eingedampft. Das noch vorhandene Jod wurde mit schwefliger Säure entfernt, und nun das *Natriumsalz der o-Jodbenzolsulfosäure* aus der Lösung mit Kochsalz ausgeschieden, bei 110° getrocknet und durch Behandeln mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid in das aus Aether in weiſsen, langen, bei 51° schmelzenden Prismen krystallisirende *Sulfochlorid* übergeführt, welches seinerseits durch Behandeln mit Chlor in Chloroformlösung in das *o-Jodidchlorid*, $C_6H_4(SO_2Cl)JCl_2$, umgewandelt wurde. Dieses bildet ein hellgelbes, aus kleinen Rhomboëdern bestehendes Pulver, ist unbeständiger als die Jodidchloride der p- und m-Säure und schmilzt unter Aufschäumen bei 65 bis 67°. Durch Behandeln mit 10proc. Natronlauge wird es in das *Natriumsalz der o-Jodosobenzolsulfosäure*, $C_6H_4(JO)SO_3Na$, übergeführt, welches ein schwach gelb gefärbtes, geruchloses, amorphes Pulver darstellt, chlorfrei ist, auf angesäuerte Jodkaliumlösung stark einwirkt, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist, daraus aber sich nicht krystallisiren läſst und beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid kein Jodososulfochlorid, sondern das bei 51° schmelzende o-Jodbenzolsulfochlorid liefert. Die Versuche ergeben, daſs die drei Jodbenzolsulfosäuren sich genau ebenso verhalten wie nach den Untersuchungen von V. Meyer die drei Jodbenzoësäuren. Schlieſslich bemerkte Verfasser noch, daſs die *Benzolsulfochloride* durch Kochen mit concentrirter Jodkaliumlösung zu *Thiophenolen* reducirt werden. *Wt.*

---

[1]) Ann. Chem. 186, 307; JB. f. 1877, S. 822.

Carl Beck in Stuttgart. Verfahren zur Darstellung von o-Nitro-p-benzoësulfosäure. D. R.-P. Nr. 80165 [1]). — Die o-Nitrotoluol-p-sulfosäure oder ihre Salze werden in erwärmter wässeriger Lösung mit einem Alkalipersulfat behandelt; beim Erkalten krystallisirt die *o-Nitro-p-benzoësulfosäure* aus. *Smdt.*

J. White jr. Untersuchungen über die Phtaleïnsulfone. V. Ueber Phtaleïnsulfon und einige verwandte Verbindungen [2]). — Verfasser stellte das *Fluoresceïnsulfon* nach den Angaben von Remsen und Linn [3]) dar durch mehrstündiges Erhitzen von Dioxybenzoylbenzolsulfosäure auf 160 bis 170°. Er fand, dafs bei der Einwirkung von Brom auf dasselbe in der Hauptsache *Dibromfluoresceïnsulfon* und wahrscheinlich auch *Monobromfluoresceïnsulfon* gebildet wird. Ein Tribrom- und Tetrabromsubstitutionsproduct konnten nicht erhalten werden. Das Dibromfluoresceïnsulfon ist in Aether, Chloroform, Eisessig und Petroläther unlöslich, dagegen in Alkalien leicht löslich, wobei stark fluorescirende Lösungen erhalten werden. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf dasselbe entsteht wahrscheinlich eine in Alkalien unlösliche Acetylverbindung. Phosphorpentachlorid wirkt auf Fluoresceïnsulfon bei 125 bis 130° unter Bildung eines in Alkohol und in Alkalien mit rother Farbe löslichen *Tetrachlorsubstitutionsproductes* ein, das aber nur in unreinem Zustande gewonnen wurde. Schliefslich wies Verfasser noch nach, dafs bei der Einwirkung von Resorcin auf o-Sulfobenzoësäure kein Fluoresceïnsulfon erhalten wird, sondern dafs je nach den Versuchsbedingungen 4 oder 6 Resorceïnreste in die o-Sulfobenzoësäure eintreten. *Wt.*

W. Jones. Untersuchungen über die Phtaleïnsulfone. VI. Von der o-Sulfo-p-toluylsäure sich ableitende Phtaleïnsulfone [4]). — Durch Umwandlung von Methylsaccharin durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in das correspondirende saure Ammoniumsalz und kurzes Erhitzen desselben (1 Mol.) mit Resorcin (2 Mol.) auf 185° erhielt Verfasser das Ammoniumsalz der Methyldioxybenzoylbenzolsulfosäure und aus diesem durch Behandeln mit Bleioxyd und Zersetzen des so gebildeten basischen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff die freie *Methyldioxybenzoylbenzolsulfosäure*, $C_6H_3(CH_3)[-COC_6H_3(-OH, -OH), -SO_2OH].4H_2O$. Dieselbe bildet in Wasser äufserst leicht lösliche, in der Wärme sich leicht zersetzende, farblose Krystalle. Das *Baryumsalz*, $\{C_6H_3(CH_3)[-COC_6H_3(OH)_2, -SO_3]\}_2Ba.5H_2O$, krystallisirt in kleinen,

---

[1]) Patentbl. 16, 275. — [2]) Amer. Chem. J. 17, 545—556. — [3]) Daselbst 11, 73; JB. f. 1889, S. 1873 f. — [4]) Daselbst 17, 556—569.

concentrisch gruppirten, anscheinend tetragonalen Prismen. Die gröſseren Krystalle, welche bisweilen erhalten werden, scheinen rhomboëderähnlichen Habitus zu besitzen. Das *Calciumsalz*, $\{C_6H_3(CH_3)[-COC_6H_3(OH)_2, -SO]_3\}_2Ca$, stellt eine krystallinische Masse dar. Das *neutrale Bleisalz*, $\{C_6H_3(CH_3)[-COC_6H_3(OH)_2, -SO_3]\}_2Pb.7H_2O$, ist in Wasser äuſserst leicht löslich und scheidet sich deshalb aus sehr concentrirter Lösung nur als gelatinöse Masse aus. Das *Zinksalz*, $\{C_6H_3(CH_3)[-COC_6H_3(OH)_2, -SO_3]\}_2Zn.xH_2O$, wurde noch nicht in völlig reinem Zustande gewonnen. Das *Silbersalz*, $C_6H_3(CH_3)[-COC_6H_3(OH)_2, -SO_3Ag].2H_2O$, ist wegen seiner sehr groſsen Lichtempfindlichkeit nur schwer zu erhalten. Aus sehr concentrirter Lösung scheidet es sich in schönen, groſsen Krystallen ab. Eine Acetylverbindung der Methyldioxybenzoylbenzolsulfosäure durch Erhitzen derselben mit Essigsäureanhydrid darzustellen, gelang nicht. Auch Phosphorpentachlorid wirkt auf die Methyldioxybenzoylbenzolsulfosäure nicht ein. Durch Erhitzen auf 170° wird die Methyldioxybenzoylbenzolsulfosäure in *p-Methylfluoresceïnsulfon*, $C_{20}H_{16}SO_7$, übergeführt, welches ein hellbraun bis dunkelroth gefärbtes Pulver darstellt und in alkalischer Lösung eine prächtige, gelbgrüne Fluorescenz zeigt. Beim Erhitzen von p-Methylfluoresceïnsulfon mit Phosphorpentachlorid auf 140° werden alle vier Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt und das so gewonnene *Tetrachlorsubstitutionsproduct* bildet mikrokrystallinische rothe Körper. Beim Behandeln von p-Methylfluoresceïn mit Brom im Ueberschuſs erhält man nur ein *Dibrom-p-methylfluoresceïnsulfon*, welches in alkalischer Lösung die gleiche Fluorescenz zeigt wie Eosin. Schlieſslich weist Verfasser noch darauf hin, daſs man bei der Einwirkung von Resorcin auf o-Sulfo-p-toluylsäure je nach den Versuchsbedingungen auch ein Phtaleïnsulfon mit 4 bezw. 6 Resorcinresten erhalten kann. *Wt.*

Oechsner de Coninck. Untersuchungen über einige aromatische Säuren und die Isomerie in der aromatischen Reihe[1]. — Verfasser hat seine Untersuchungen über die drei *isomeren Amidobenzoësäuren* bezw. *Nitrobenzoësäuren*[2]) nochmals zusammenfassend veröffentlicht. *Wt.*

Oechsner de Coninck. Ueber einige empfindliche Reactionen der Amidobenzoësäuren[3]. — Verfasser beschrieb einige

[1]) Ann. chim. phys. [7] 4, 528—546. — [2]) JB. f. 1893, S. 1275 f.; f. 1894, S. 1476 ff., 1480 f. — [3]) Compt. rend. 120, 100—101.

sehr empfindliche Reactionen, welche *Kalium- und Natriumhypochlorit, -hypochromit und -hypojodit, Calciumhypochlorit* und *Eisenchlorid* (in sehr verdünnter, wässeriger Lösung) mit den isomeren *Amido- und Nitrobenzoësäuren* geben. Eine alkalische Natriumhypochloritlösung färbt die Lösung der o-Amidobenzoësäure blutroth, die Lösung der m-Amidobenzoësäure braunroth und die Lösung der p-Amidobenzoësäure orangeroth. Die Reaction ist bei der o-Amidobenzoësäure besonders empfindlich. Die drei Nitrobenzoësäuren geben mit alkalischer Natriumhypochloritlösung keine Färbungen. Mit alkalischer Natriumhypobromitlösung färbt sich die o-Amidobenzoësäure tief orangeroth, die m- und p-Amidobenzoësäure lebhaft orangeroth, während die drei Nitrobenzoësäuren auch hier keine Färbungen geben. Eine durch Lösen von Jod in reiner concentrirter Natronlauge bis zum Beginn der gelblichen Färbung dargestellte alkalische Natriumhypojoditlösung färbt o-Amidobenzoësäure orangeroth, m-Amidobenzoësäure tief gelb und p-Amidobenzoësäure hellgelb. Die drei Nitrobenzoësäuren zeigen in Lösung auch hier keine Färbungen, nur die Krystalle der o-Nitrobenzoësäure färben sich in Berührung mit alkalischer Natriumhypojoditlösung tief gelb. Alkalische Kaliumhypochloritlösung färbt o-Amidobenzoësäure sehr tief rothbraun, m-Amidobenzoësäure tief rothbraun, p-Amidobenzoësäure tief orangeroth. Die drei Nitrobenzoësäuren zeigen keine Färbungen. Alkalische Kaliumhypobromitlösung färbt die drei Amidobenzoësäuren lebhaft orangeroth, während die drei Nitrobenzoësäuren keine Färbungen geben. Die alkalische Kaliumhypojoditlösung färbt o-Amidobenzoësäure rothbraun, m-Amidobenzoësäure tief orangeroth, p-Amidobenzoësäure lebhaft orangeroth. Die drei Nitrobenzoësäuren zeigen in Lösung keine Färbungen, nur werden die Krystalle der o-Nitrobenzoësäure in Berührung mit diesem Reagens orangeroth und die Krystalle der p-Nitrobenzoësäure durch dasselbe strohgelb gefärbt. Verdünnte alkalische Calciumhypochloritlösung färbt o-Amidobenzoësäure tief violett, welche Färbung bald in schwarz oder schmutziggrün umschlägt, m- und p-Amidobenzoësäure braungelb, die drei Nitrobenzoësäuren dagegen gar nicht. Sehr verdünnte, wässerige Eisenchloridlösung endlich färbt o-Amidobenzoësäure rosaroth bis weinroth, m-Amidobenzoësäure bernsteingelb und p-Amidobernsteinsäure braunroth. Die drei Nitrobenzoësäuren geben in Lösungen auch mit diesem Reagens keine Färbungen und nur die Krystalle der o-Nitrobenzoësäure nehmen in Berührung mit demselben nach einiger Zeit eine hellrothe Färbung an. *Wt.*

A. Herre. Ueber die Thionylverbindungen einiger aromatischer Amidosäureester[1]). — Verfasser fand, dafs die Ester sowohl ungesättigter, als auch durch Nitrogruppen substituirter aromatischer Säuren Thionylverbindungen zu bilden vermögen, dafs aber der Eintritt von Hydroxyl in den Säureester die Bildung der Thionylverbindung verhindert. So gelang es leicht, die Thionylamine des p-Amidozimmtsäureesters, des Nitroamidobenzoësäureesters, sowie des Amidotoluylsäureesters zu erhalten, dagegen bildete der Amidosalicylsäureester keine Thionylverbindung, wohl aber der Amidoanissäureester. Thionylchlorid gab mit o-Amidozimmtsäureester, wie zu erwarten war, Carbostyril. Der aus der nach der Methode von Gabriel[2]) durch Reduction der Nitrosäure mit Ammoniak und Eisenvitriol erhaltenen, bei 176° schmelzenden p-Amidozimmtsäure[3]) durch Behandeln derselben in alkoholischer Lösung mit Salzsäuregas dargestellte *p-Amidozimmtsäure-Aethyläther*, $NH_2-C_6H_4-CH=CH-COOC_2H_5$, bildet bei 68 bis 69° schmelzende, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in heifsem Wasser sehr schwer lösliche, gelbe Nadeln und Prismen. Sein *salzsaures Salz*, $NH_2-C_6H_4-CH=CH-COOC_2H_5 . HCl$, krystallisirt in langen, büschelförmig angeordneten Nadeln. Durch 20 stündiges Erhitzen dieses Chlorhydrats (20 g) mit der berechneten Menge Thionylchlorid (10,5 g) unter Zusatz der zehnfachen Menge wasserfreien Benzols erhält man den *Thionyl-p-amidozimmtsäure-Aethyläther*, $OS=N-C_6H_4-CH=CH-COOC_2H_5$, in gelben Nadeln oder Blättchen, welche bei 95° schmelzen und unter 99 bis 100 mm Druck bei 235 bis 240° als gelbes Oel überdestilliren, welches nach langer Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle besitzen einen aromatischen und zugleich stechenden Geruch und werden von kaltem Wasser als Thionaminsalz des Amidoesters gelöst, von heifsem Wasser unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt. Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf den nach dem Vorgang von Friedländer und Weinberg[4]) dargestellten, bei 77 bis 78° schmelzenden o-Amidozimmtsäure-Aethyläther entstand keine Thionylverbindung, sondern dem o-Amidozimmtsäureester wurde durch das Thionylchlorid Alkohol entzogen und das bei 199° schmelzende Lactim, das *Carbostyril*, gebildet. Der aus der m-Dinitrobenzoësäure nach den Angaben von Hübner[5]) gewonnene, bei 94° schmelzende *Aethyläther* wurde durch Behandeln

---

[1]) Ber. 28, 593—600. — [2]) Ber. 15, 2299; JB. f. 1882, S. 933 ff. — [3]) Die Fällung der Säure geschieht am besten mit Essigsäure. — [4]) Ber. 15, 1422; JB. f. 1882, S. 612 ff. — [5]) Ann. Chem. 222, 81; JB. f. 1883, S. 1123 f.

in alkoholischer Lösung mit concentrirter Ammoniaklösung und Schwefelwasserstoff in den schöne goldgelbe, bei 155° schmelzende Nadeln darstellenden *m-Nitro-m-amidobenzoësäure-Aethyläther* übergeführt. Derselbe (15 g) gab beim zwei- bis dreistündigen Erhitzen in Benzollösung (150 g) mit Thionylchlorid (8 g) den *Thionyl-m-nitro-m-amidobenzoësäure-Aethyläther*, welcher gelbe, glänzende, bei 48 bis 49° schmelzende, in Benzol und Aether leicht, in Petroläther schwer lösliche Blättchen bildet. Der durch Behandeln der Dinitrobenzoësäure in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäuregas dargestellte *Dinitrobenzoësäure-Methyläther*, $(NO_2)_2C_6H_3COOCH_3$, krystallisirt aus Methylalkohol in grofsen, farblosen Prismen, aus Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 112° und wird durch Reduction mit Schwefelammonium zu dem aus Alkohol in dicken Prismen, aus Wasser in langen, gelben Nadeln krystallisirenden, bei 160° schmelzenden, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Benzol etwas schwerer löslichen *m-Nitro-m-amidobenzoësäure-Methyläther*, $(NO_2)(NH_2)C_6H_3COOCH_3$, umgewandelt, welcher (10 g) beim Behandeln mit Thionylchlorid (6 g) in Benzollösung (80 g) den kleine, gelbe, zu Drusen verwachsene, bei 55 bis 56° schmelzende Krystalle bildenden *Thionyl-m-nitro-m-amidobenzoësäure-Methyläther*, $(NO_2)C_6H_3(-COOCH_3, -N{=}SO)$, liefert. Der aus der nach den Angaben von Beilstein und Kreusler[1]) durch Oxydation von as-m-Nitroxylol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure dargestellten, bei 211° schmelzenden p-Nitrotoluylsäure gewonnene Aethyläther bildet centimeterlange, weifse, bei 55° schmelzende Nadeln und wird durch Reduction vermittelst alkoholischen Schwefelammoniums in den *p-Amidotoluylsäure-Aethyläther*, $(NH_2)C_6H_3(-CH_3, -COOC_2H_5)$, übergeführt, welcher aus Alkohol in feinen Nädelchen, aus Aether in langen, farblosen Nadeln krystallisirt, bei 79° schmilzt und mit Säuren Salz bildet. Das *Chlorhydrat* krystallisirt in langen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Beim längeren Erhitzen mit Thionylchlorid (7 g) in Benzollösung (80 g) giebt der Ester (10 g) den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, bei 14 bis 15° schmelzende, gelbe Krystalle bildenden *Thionyl-p-amidotoluylsäure-Aethyläther*, welcher durch Wasser unter Entwickelung von Schwefeldioxyd zersetzt wird. Der dem Aethyläther analog aus Nitrotoluylsäure, Methylalkohol und Salzsäuregas dargestellte *Nitrotoluylsäure-Methyläther* krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, schmilzt bei 72°, ist in kaltem Alkohol ziemlich

---

[1]) Ann. Chem. **144**, 168.

schwer, in heifsem Alkohol und in Aether und Benzol leicht, in heifsem Wasser etwas löslich und wird ebenfalls durch Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium in den *p-Amidotoluylsäure-Methyläther*, $(NH_2)C_6H_3(-CH_3,-COOCH_3)$, übergeführt. Derselbe bildet kleine, weifse, bei 115° schmelzende Prismen und der aus demselben gewonnene *Thionyl-p-amidotoluylsäure-Methyläther*, $(N=SO)C_6H_3(-CH_3,COOCH_3)$, krystallisirt aus Petroläther in gelben, bei 94° schmelzenden, in Benzol, Aether und Petroläther leicht löslichen Blättchen. Die nach den Angaben von Hübner[1]) durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf eine Lösung von Salicylsäure in Eisessig gewonnene, bei 228° schmelzende m-Nitrosalicylsäure, $C_6H_3\underset{[1]}{(COOH)}\underset{[2]}{(OH)}\underset{[5]}{(NO_2)}$, wurde in den zolllange, farblose, bei 96° (Hübner giebt den Schmelzpunkt bei 92 bis 93° an) schmelzende Nadeln bildenden Aethyläther übergeführt und dieser mit Eisen und Salzsäure zu dem *m-Amidosalicylsäure-Aethyläther* reducirt, welcher weifse, bei 145° schmelzende, in Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien leicht, in Sodalösung nicht lösliche Nädelchen bildet und beim Behandeln mit Thionylchlorid keine Thionylverbindung liefert, sich also gegen Thionylchlorid ganz ebenso wie Amidophenol[2]) verhält. Der Eintritt der Hydroxylgruppe verhindert die Bildung eines Thionylamins. Die nach den Angaben von Cahours[3]) und Salkowski[4]) durch Eintropfen von Anisöl in erwärmte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 gewonnene, bei 187° schmelzende m-Nitroanissäure wurde in den dicke, gelbe Nadeln oder Tafeln darstellenden, bei 100° schmelzenden Aethyläther übergeführt und dieser durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium in den *m-Amidoanissäure-Aethyläther* umgewandelt. Derselbe bildet farblose Krystalle. Beim Behandeln mit Thionylchlorid (9 g) in Benzollösung (75 g) giebt er (15 g) den *Thionyl-m-amidoanissäure-Aethyläther*, $\underset{[5]}{(N=SO)}C_6H_3\underset{[2]}{(-OCH_3,}\underset{[1]}{-COOC_2H_5)}$, welcher in kleinen, gelben, bei 45° schmelzenden Prismen krystallisirt und sich erst beim Kochen mit Wasser in den freien Ester und Schwefeldioxyd zersetzt. Während also der Amidosalicylsäureester keine Thionylverbindung liefert, ist eine solche leicht von dem Amidoanissäureester zu erhalten, welcher sich demnach ganz analog dem Anisidin und Phenetidin verhält.

Wt.

[1]) Ann. Chem. 195, 7; JB. f. 1877, S. 749; f. 1879, S. 681. — [2]) Ann. Chem. 274, 243; JB. f. 1893, S. 1101 f. — [3]) Ann. Chem. 41, 71. — [4]) Daselbst 163, 6.

P. **Friedländer** und W. **Schreiber**. Ueber einige Derivate des Anthranils[1]). — Die Verfasser stellten ausgehend von dem Dichlorbenzaldehyd, durch Ueberführung desselben nach den Angaben von R. Gnehm[2]) durch Nitriren mit Salpeterschwefelsäure in Dichlor-o-nitrobenzaldehyd und Reduction desselben mit Zinn und Eisessig das *Dichloranthranil* (Cl : C : N : Cl = 1 : 2 : 3 : 4) dar, welches gelblichweiſse, bei 96 bis 97° schmelzende, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Wasser schwer, in heiſsem Wasser etwas leichter lösliche Nädelchen bildet und sich auch in heiſsen, verdünnten Mineralsäuren löst und beim Erkalten aus den Lösungen unverändert wieder auskrystallisirt. Durch Behandeln mit heiſser, verdünnter Natronlauge wird es nicht ganz glatt in die feine, weiſse, an der Luft sich leicht bräunende, bei 152° schmelzende, in heiſsem Wasser leicht lösliche Nädelchen bildende *Dichloranthranilsäure*, $C_6H_2Cl_2(NH_2)COOH$, übergeführt. Das *m-Methoxyanthranil* wurde aus dem bei 102° schmelzenden Nitromethoxybenzaldehyd als mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtiges Oel von angenehm aromatischem Geruch gewonnen. Die Darstellung des Nitromethoxybenzaldehyds gelingt am zweckmäſsigsten, indem man m-Methoxybenzaldehyd (25 g) auf einmal in stark unter 0° abgekühlte Salpetersäure (5 Thle.) vom spec. Gew. 1,46 einträgt, die Lösung bei + 10° eine Stunde sich selbst überläſst und das so erhaltene Gemisch der isomeren Nitroaldehyde durch Benzol trennt. Mit Quecksilberchlorid giebt das Methoxyanthranil eine aus schwacher Sublimatlösung in weiſsen Büscheln krystallisirende, bei 185° schmelzende, schwer lösliche, in wässeriger Lösung sich partiell dissociirende *Doppelverbindung*, $C_6H_3(OCH_3)CHNHO.HgCl_2$. Schlieſslich wurde auch das bei 95,5° schmelzende Nitropiperonal[3]) durch Reduction mit Zinn und Eisessig in das *Methylendioxyanthranil*, $C_6H_2(O_2CH_2)CNHO$, übergeführt, welches in feinen, weiſsen, büschelförmig gruppirten, bei 110,5° schmelzenden Nädelchen krystallisirt und mit Quecksilberchlorid eine in kaltem Wasser fast nicht, in heiſsem Wasser leicht lösliche, bei 238° schmelzende *Doppelverbindung*, $C_6H_2(O_2CH_2)CNHO.HgCl_2$, liefert. Durch Erhitzen mit Natronlauge wird das Methylendioxyanthranil nicht ganz glatt in die aus verdünntem Alkohol in feinen, bräunlichen, bei 203° schmelzenden Prismen krystallisirende, ein schön krystallisirendes Kupfersalz bildende *Methylendioxyanthranilsäure* übergeführt. Die Versuche ergeben,

---

[1]) Ber. **28**, 1382—1386. — [2]) Ber. **27**, 753; JB. f. 1884, S. 1037 f. — [3]) R. Fittig und I. Remsen, Ann. Chem. **159**, 134.

dafs die Bildung von Anthranilen aus substituirten o-Nitrobenzaldehyden eine ganz allgemeine ist. Bezüglich des Anthranils sind die Verfasser der Ansicht, dafs dasselbe nicht als das Anhydrid der Anthranilsäure, sondern als das Anhydrid des isomeren Phenylhydroxylaminaldehyds zu betrachten ist, und halten die Formel $C_6H_4(-CH-, -N-)O$ für das Anthranil für die wahrscheinlichste. *Wt.*

C. Häufsermann und H. Teichmann. Zur Kenntnifs der Diamidobenzoësäuren [1]). — Nach den Untersuchungen der Verfasser erfolgt die Darstellung des *3,5-Diamidobenzoësäure-Aethyläthers*, $C_6H_3(NH_2)_2COOC_2H_5$, am besten in der Weise, dafs zu mit Salzsäure (30 Thle. vom spec. Gew. 1,19) übergossener Zinnfeile (15 Thle.) allmählich eine heifse Lösung des zuerst von Beilstein und Kurbatow [2]) beschriebenen 3,5-Dinitrobenzoësäure-Aethyläthers (9 Thle.) in Alkohol (90 Thle.) hinzugegeben, und die Masse so lange auf dem Wasserbade erhitzt wird, bis das Zinn sich vollständig gelöst hat. Danach wird die Masse mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnt, nach dem Verdunsten des Alkohols mit wenig Ammoniak im Ueberschufs geschüttelt, mit Aether extrahirt, der Aetherrückstand in der fünffachen Menge absoluten Alkohols aufgenommen, und die braunrothe, stark fluorescirende Lösung in der Kälte mit einer dem Gewichte des Rückstandes gleichen Menge 50proc. Schwefelsäure versetzt. Das sich so ausscheidende Sulfat wird so lange aus 80proc. Alkohol umkrystallisirt, bis die Lösung keine Fluorescenz mehr zeigt, und aus dem so gereinigten Sulfat der *3,5-Diamidobenzoësäure-Aethyläther* durch Neutralisiren mit Ammoniak, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung in farblosem und luftbeständigem Zustande gewonnen. Er bildet kleine, säulenförmige, dem monoklinen System angehörende, stark lichtbrechende, bei 84° schmelzende, in Alkohol, Benzol u. s. w. leicht, in siedendem Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle. Aus Wasser krystallisirt er in breitstengeligen, vielfach mit einander parallel verwachsenen, farblosen, monoklinen Nadeln. Die wässerige Lösung des Esters giebt beim Versetzen mit Salzsäure und Nitrit die für die m-Diamine charakteristische Gelbfärbung; beim Zusatz von Diazobenzolchlorid entsteht eine rothe Färbung. Beim Erhitzen mit gebranntem Kalk im Rohr zerfällt der Ester nach der

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 51, 526—528; 52, 428—430. — [2]) Ann. Chem. 202, 223; JB. f. 1880, S. 846.

Gleichung: $C_6H_3(NH_2)_2COOC_2H_5 + CaO = CaCO_3 + C_6H_4(NH_2)_2 + C_2H_4$. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_3(NH_2)_2COOC_2H_5 . 2HCl$, bildet schwach glasglänzende, stengelige Aggregate, welche beim Liegen an der Luft eine röthliche Färbung annehmen. Das *Sulfat*, $C_6H_3(NH_2)_2COOC_2H_5 . H_2SO_4 . 2H_2O$, krystallisirt in weifsen, in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslichen Schuppen. Das *Pikrat* ist in Wasser in der Kälte sehr schwer, in der Hitze ziemlich leicht löslich. Die durch mehrstündiges Erhitzen des Esters mit Eisessig auf 120° gewonnene *Acetylverbindung*, $C_6H_3(NHC_2H_3O)_2COOC_2H_5$, erscheint in röthlichen, bei 184° schmelzenden Nädelchen. Der in stengeligen, monoklinen, bei 69,5 bis 70° schmelzenden Krystallen erscheinende 2,5-Dinitrobenzoësäure-Aethyläther wird bei der wie oben ausgeführten Reduction in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure in den *2,5-Diamidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_3(NH_2)_2COOC_2H_5$, übergeführt, welcher ein gelbliches, krystallinisches, bei 50,5 bis 51° schmelzendes, in heifsem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol, Benzol u. s. w. sehr leicht lösliches Pulver bildet. In verdünnter ätherischer Lösung zeigt er eine sehr schwach grüne Fluorescenz. In Petroleumbenzin löst er sich nur sehr schwer und scheidet sich aus dieser Lösung, wie auch aus allen anderen Lösungsmitteln, zunächst ölig aus. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_3(NH_2)_2COOC_2H_5 . 2HCl$, stellt fast farblose, in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche, luftbeständige Blättchen dar. Das *Sulfat*, $[C_6H_3(NH_2)_2COOC_2H_5]_2 . H_2SO_4$, bildet feine, weifse, auch in heifsem Wasser nicht leicht lösliche Schüppchen. Versetzt man die Lösung des Esters in sehr verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Oxydationsmitteln, wie Mangansuperoxyd, und schüttelt die Flüssigkeit dann mit Aether aus, so nimmt der letztere eine fuchsinrothe Färbung an. Schliefslich bemerkten die Verfasser bezüglich der Esterificirung der *2,5-Dinitrobenzoësäure* noch, dafs dieselbe nach dem von V. Meyer [1]) angegebenen Verfahren ca. 25 Proc. vom Gewicht an Aethylester und 40 Proc. an Methylester giebt, während die *2,4-Dinitrobenzoësäure* unter denselben Bedingungen 12 Proc. an Aethylester und 30 Proc. an Methylester und die *3,4-Dinitrobenzoësäure* gegen 80 Proc. Methylester liefert. *Wt.*

C. Hell und S. Weinzweig. Ueber die Einwirkung des fein vertheilten Silbers auf Phenylbromessigsäureester [2]). — Die Verfasser gingen für die Darstellung des *Phenylbromessigsäure-Aethyläthers*, $C_{10}H_{11}BrO_2$, nach dem Vorgange von Glaser und Rad-

[1]) Ber. 27, 510; JB. f. 1894, S. 1421. — [2]) Ber. 28, 2445—2454.

ziszewski[1]) von der Mandelsäure aus, welche durch Behandeln mit Brom und Phosphor in Phenylbromacetylbromid übergeführt wurde, wobei es sich als zweckmäfsig erwies, durch Zusammenbringen von Brom und Phosphor erst die nöthige Menge Bromphosphor darzustellen und diese dann erst mit der Mandelsäure in Berührung zu bringen. Auch zeigte es sich, dafs die procentische Ausbeute sich verringerte, wenn mehr als 15 g Mandelsäure auf einmal in Arbeit genommen wurde. Das auf solche Weise gewonnene Phenylbromacetylbromid wurde durch vorsichtiges Behandeln mit Alkohol in *Phenylbromessigsäure - Aethyläther* übergeführt. Derselbe läfst sich in kleinen Mengen unter gewöhnlichem Luftdruck anscheinend ohne Zersetzung destilliren, wobei er zwischen 250 und 255° übergeht. Unter 25 mm Druck destillirt er ohne eine Spur von Zersetzung bei 175° über und stellt so gereinigt eine ganz farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gew. $d_{4^0}^{20^0} = 1{,}4153$ dar. Wird das Einwirkungsproduct vom Bromphosphor auf die Mandelsäure anstatt mit Alkohol mit Wasser behandelt, so erhält man Phenylbromessigsäure, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff den constanten Schmelzp. 83° zeigt. Die Einwirkung des durch Reduction von Chlorsilber mit Eisenabfällen dargestellten, durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure gereinigten und gut getrockneten Silbers auf den Phenylbromessigester beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Beschleunigung der Reaction wurde aber sechs bis acht Stunden am Rückflufskühler auf 170 bis 180° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Aether extrahirt und aus der ätherischen Lösung neben unverändert gebliebenem Phenylbromessigester und einer geringen Menge einer nicht näher untersuchten, nicht krystallisirenden, öligen Säure in der Hauptsache zwei *Diphenylbernsteinsäureester*, $C_{20}H_{22}O_4$, gewonnen, von denen der aus Alkohol in kleinen glanzlosen, bei 136° schmelzenden Nadeln krystallisirende Ester mit dem von Reimer[2]) aus der β-Dibenzyldicarbonsäure dargestellten Ester vollständig identisch gefunden wurde, während der zweite aus Alkohol in Form von glänzenden, bei 84° schmelzenden Nadeln krystallisirende Ester in seinen Eigenschaften vollständig mit dem von Reimer (l. c.) durch Esterification der α-Dibenzyldicarbonsäure gewonnenen Ester übereinstimmte. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali geben beide Ester, sowohl der bei 84°, als auch der bei 136°

---

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1868, S 142. — [2]) Ber. 14, 1804; JB. f. 1881, S. 846.

schmelzende, *α-Diphenylbernsteinsäure*, $C_{16}H_{14}O_4 . H_2O$, welche aus Wasser in farblosen, dicken, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht, in Petroläther etwas schwerer löslichen Prismen krystallisirt und zuerst bei 183° schmilzt, dann wieder fest wird und danach bei 222° schmilzt. Bei der Verseifung aber mit Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,67 im geschlossenen Rohre bei 120 bis 130° geben beide Ester *β-Diphenylbernsteinsäure*, welche kleine, bei 229° schmelzende Nadeln bildet. Die Versuche zeigen demnach, dafs auch bei der Einwirkung von fein vertheiltem Silber auf Phenylbromessigester, ähnlich wie bei der Einwirkung desselben auf α-halogenirte Säureester, die Ester zweier isomerer Diphenylbernsteinsäuren gebildet werden, welche gegenseitig in einander umgewandelt werden können. Aber während bei der Einwirkung des fein vertheilten Silbers auf die α-halogenirten Fettsäureester die Reaction sich stets dadurch complicirte, dafs neben den isomeren, symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren in zum Theil oft überwiegender Menge die Ester einer ungesättigten Säure der Acrylsäurereihe bezw. deren Polymerisationsproducte und wieder zurückgebildeter Fettsäuren entstehen, sind bei der Phenylbromessigsäure derartige Nebenproducte entweder gar nicht oder jedenfalls nur in sehr untergeordneter Menge aufzufinden. Unter allen Umständen bestätigen aber die bei der Einwirkung des Silbers auf Phenylbromessigester hier erhaltenen Resultate die von C. Hell[1]) ausgesprochene Ansicht, dafs die bei den gebromten Säuren der aliphatischen Reihe beobachtete Bildung von Acrylsäurehomologen nicht zur Entstehung der Dicarbonsäure beitragen kann, und dafs daher auch die von V. Meyer und Auwers[2]) gemachten Voraussetzungen in Bezug auf die Bildung von Trimethylglutarsäure bei der Einwirkung von Silber auf α-Monobromisobuttersäure nicht ganz zutreffend sein werden. *Wt.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von o-Toluylsäure aus Naphtalin-m-disulfosäure, oder Naphtol- bezw. Naphtylamin-m-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 79028[3]). — *o-Toluylsäure* entsteht, entgegen den Angaben von Armstrong und Wynne, wenn Naphtalin-m-disulfosäure oder die von dieser durch Ersatz einer Sulfogruppe durch die Hydroxyl- bezw. Amidogruppe sich ableitenden Naphtol- bezw. Naphtalin-m-sulfosäuren mit Alkalien auf höhere Temperatur erhitzt werden. Dabei tritt Spren-

[1]) Ber. 28, 2439; siehe diesen JB., S. 1040. — [2]) Ber. 23, 295; JB. f. 1890, S. 1635 ff. — [3]) Patentbl. 16, 112.

gung des Naphtalinkernes und Abspaltung von Essigsäure ein. Der Schmelzpunkt der o-Toluylsäure wurde bei 105° gefunden. *Smdt.*

P. Friedländer und M. Mosczyc. Ueber einige Derivate des Benzylamins [1]). — Die Verfasser berichten über die *ω-Dimethylamino-p-toluylsäure*, deren Darstellung am besten aus dem p-Cyanbenzylchlorid durch Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure und Erwärmen des gebildeten Amids mit Dimethylaminlösung erfolgt. Schmelzpunkt der in Wasser äufserst leicht löslichen Säure 235°, ihres Amids 144°. Als Nebenproduct entsteht dabei die *Dimethylamidodibenzyl-p-dicarbonsäure*, $COOH.C_6H_4.CH_2.CH[N(CH_3)_2].C_6H_4.COOH$ (Schmelzp. 268 bis 270°), indem ω-Dimethylamin- und ω-Chlortoluylsäureamid unter Salzsäureaustritt zum Dibenzylderivat zusammentreten. Die lockere Bindung der an das Methankohlenstoffatom gebundenen Atome zeigt sich auch bei der Reduction der Säure mit Natriumamalgam: die Säure zerfällt dabei schon in der Kälte in Dimethylamin und p-Toluylsäure. Weniger geeignet zur Darstellung der m-Dimethylamino-p-toluylsäure ist der folgende Weg: p-Toluylsäurechlorid wird mit der berechneten Menge Chlor chlorirt, und die bei 265 bis 270° siedende Fraction dieses Rohproductes mit Dimethylamin umgesetzt. Auch die Ueberführung des p-Amidodimethylbenzylamins (Siedep. über 300°), aus p-Nitrobenzylchlorid und Dimethylamin erhalten, durch Diazotiren und Behandeln mit Kupfercyanid in die Säure ist in Folge der ungünstigen Eigenschaften des Nitrils nur schwierig zu bewerkstelligen. *Dd.*

C. Liebermann und H. Finkenbeiner. Ueber ein Isomeres des Zimmtsäuredichlorids [2]). — Man erhält nach der Vorschrift von Erlenmeyer [3]) das gewöhnliche *Zimmtsäuredichlorid*, $C_9H_8O_2Cl_2$, durch Einleiten von etwas mehr als der theoretischen Menge Chlor ohne besondere Kühlung und unter Mitwirkung von directem Sonnenlicht in fein gepulverte Zimmtsäure (60 g), welche in frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff (480 g) oder Tetrachlorkohlenstoff suspendirt ist, wobei man die Operation durch kräftiges Schütteln so leitet, dafs stets Zimmtsäure dem Chlor gegenüber im Ueberschufs bleibt. Das so gewonnene, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte *Zimmtsäuredichlorid* bildet wasserklare, mefsbare, bei 167 bis 168° schmelzende, in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol schwer, in Chloroform mäfsig lösliche

---

[1]) Ber. 28, 1140—1145. — [2]) Daselbst, S. 2235—2247. — [3]) Ber. 14, 1867; JB. f. 1881, S. 807.

Krystalle. Ein ganz anderes Product erhält man aber, wenn man das Einleiten und die Einwirkung des Chlors wie nachstehend abändert: Auch hier läfst sich Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel für die Zimmtsäure verwenden, besser wendet man aber Tetrachlorkohlenstoff an und zwar 750 g auf 60 g Zimmtsäure. Das Einleiten des Chlors bewirkt man nun derart, dafs unter sorgfältiger Eiskühlung und sorgfältigem Lichtabschlufs gleich die gesammte Chlormenge, etwas mehr als 1 Mol. (für 60 g Zimmtsäure 31 g) Chlor eingeleitet und die Reactionsmasse dann, ohne zu schütteln, im Eisschrank in völliger Ruhe lange Zeit sich selbst überlassen wird, wodurch im Gegensatz zum obigen Verfahren das Chlor bis zuletzt der Zimmtsäure gegenüber im Ueberschufs bleibt. Nach 8 bis 14 Tagen wird die klare Lösung auf mehrere mit Natronkalk und Paraffin (einer zum Brei erstarrten Lösung von Paraffin in Paraffinöl) beschickte Vacuumexsiccatoren vertheilt und im Dunkeln und in der Kälte zum Verdunsten gebracht, wobei eine dicke, ölige Flüssigkeit zurückbleibt, welche sich nicht in kaltem Wasser, dagegen in kaltem, verdünntem Ammoniak ohne Rückstand löst, also eine Säure ist. Die Analyse dieser Verbindung ergab auf Zimmtsäuredichlorid stimmende Zahlen, und dieses neue *Zimmtsäuredichlorid* unterscheidet sich von dem gewöhnlichen aufser im Aggregatzustande noch durch seine Löslichkeitsverhältnisse, indem es in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, worin das gewöhnliche Zimmtsäuredichlorid nur mäfsig löslich ist, sich äufserst leicht löst. 100 Thle. Benzol lösen bei 21° 2,3 Thle. gewöhnliches und 43,1 Thle. von dem neuen Zimmtsäuredichlorid. Durch Reinigen vermittelst des Cinchonidinsalzes gelang es, das neue Zimmtsäuredichlorid ebenfalls zur Krystallisation zu bringen und nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von Petroläther wurde es in prachtvollen, wasserklaren, stark hygroskopischen, auf das Vollkommenste ausgebildeten, bei 84 bis 86° schmelzenden Krystallen erhalten. Es wird als *isomeres Zimmtsäuredichlorid* bezeichnet, seine Identität mit dem von Liebermann[1]) beschriebenen Allozimmtsäuredichlorid konnte nicht bewiesen werden. Aufser in ihren Löslichkeitsverhältnissen zeigen die beiden Zimmtsäuredichloride auch noch in ihren Salzen mit organischen Basen, namentlich mit Cinchonidin und Anilin, einige Unterschiede. Das gewöhnliche Zimmtsäuredichlorid wird ferner aus seinen Salzen stets krystallisirt und richtig bei 168° schmelzend erhalten, während das isomere

---

[1]) Ber. 27, 2040; JB. f. 1894, S. 1502 ff.

Zimmtsäuredichlorid stets zuerst als Oel ausfällt. Während das gewöhnliche Zimmtsäuremethylesterdichlorid [1]), $C_9H_7O_2Cl_2-CH_3$, bei 100 bis 101° schmelzende Krystalle darstellt, ist der *Methylester des isomeren Zimmtsäuredichlorids* ein nicht erstarrendes Oel. Mit dem gewöhnlichen Zimmtsäuredichlorid theilt das isomere fast alle charakteristischen chemischen Eigenschaften, so die Löslichkeit in sehr verdünntem, kaltem Ammoniak oder Soda und die Abscheidung von Chlorstyrol beim Erwärmen oder beim Zusammenbringen dieser Lösungen mit einem grofsen Ueberschufs an Ammoniak bezw. Soda. Uebrigens zerfällt die isomere Säure viel leichter unter Bildung von Chlorstyrol, weshalb auch Kaliumpermanganat von der Sodalösung der isomeren Säure schneller entfärbt wird, als es bei dem gewöhnlichen Zimmtsäuredichlorid der Fall ist. Das isomere Zimmtsäuredichlorid verbraucht beim Oxydiren in der Wärme die theoretische Menge Kaliumpermanganat und giebt etwa 90 Proc. der Theorie an chlorfreier Benzoësäure, wodurch bewiesen ist, dafs in demselben das Chlor nicht etwa in den Benzolkern getreten ist, sondern in der Seitenkette steht. Dafs in demselben auch nicht etwa eine Dichlorzimmtsäure vorliegt, wurde noch durch Vergleichung mit der von Nissen [2]) aus Phenylpropiolsäure und Chlor dargestellten $\alpha\beta$-Dichlorzimmtsäure festgestellt. Ein Uebergang der beiden Zimmtsäuredichloride in einander wurde nicht beobachtet, ebenso konnte auch kein dem isomeren Zimmtsäuredichlorid analoges Zimmtsäuredibromid erhalten werden. Es entstand stets das gewöhnliche Zimmtsäuredibromid. Beim Behandeln mit dem doppelten Gewicht feiner Zinkfeile und absoluten Alkohols lieferten die beiden Zimmtsäuredichloride, Zimmtsäuredibromid und Allozimmtsäuredibromid alle Zimmtsäure. Bei der gleichen Behandlung gaben Zimmtsäuremethylesterdibromid, Allozimmtsäuremethylesterdibromid, die beiden Zimmtsäuremethylesterdichloride und Allozimmtsäuremethylesterdichlorid stets halogenfreien und reinen Zimmtsäure-Methyläther und aus diesem Zimmtsäure, nur in dem Falle der beiden Verbindungen aus der Allozimmtsäure fanden sich neben der Zimmtsäure noch kleine Mengen einer öligen Säure, welche möglicher Weise Allozimmtsäure sein konnte. Die von A. Fock ausgeführte krystallographische Untersuchung dieser Verbindungen ergab, dafs das Zimmtsäuredibromid und das gewöhnliche Zimmtsäuredichlorid, und ebenso ihre Methyläther isomorph sind. Das isomere

[1]) H. Finkenbeiner, Ber. 27, 890; JB. f. 1894, S. 1494. — [2]) Ber. 25, 2664; JB. f. 1892, S. 1961 ff.

Zimmtsäuredichlorid besitzt dagegen eine von dem gewöhnlichen Zimmtsäuredichlorid verschiedene Krystallform. Das *Zimmtsäuredibromid* krystallisirt monosymmetrisch. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0,5472:1:0,4894$; der Winkel $\beta = 88^{0}\,34^{1}/_{2}'$. Beobachtete Formen sind: $a = \{100\}\infty\bar{P}\infty$; $b = \{010\}\infty\mathrm{P\!\!\!/}\infty$; $p = \{111\} - P$; $o = \{1\bar{1}1\} + P$; gemessene Winkel: $a:p = (100):(111) = 50^{0}\,27'$; $a:o = (\bar{1}00):(111) = 52^{0}\,0'$; $b:o = (010):(\bar{1}11) = 69^{0}\,44'$; $b:p = (010):(111) = 70^{0}\,20'$. Die farblosen Krystalle sind meist tafelförmig nach dem Klinopinakoid. Zwillinge nach dem Orthopinakoid sind nicht selten. Die Spaltbarkeit ist ziemlich vollkommen nach der Symmetrieebene b. Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene und annähernd normal zur Axe c. Die erste Mittellinie ist die Axe b. Das bei 167 bis 168° schmelzende *Zimmtsäuredichlorid* krystallisirt monoklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0,2445:1:0,3485$; der Winkel $\beta = 77^{0}\,59'$. Beobachtete Formen sind: $b = \{010\}\infty\mathrm{P\!\!\!/}\infty$; $c = \{001\}OP$; $p = \{111\} - P$; $o = \{\bar{1}11\} + P$; $\omega = \{\bar{2}12\} + \mathrm{P\!\!\!/}2$; gemessene Winkel: $o:o = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) = 24^{0}\,38'$; $o:c = (\bar{1}11):(001) = 63^{0}\,53'$; $p:c = (111):(001) = 47^{0}\,54'$; $p:b = (111):(010) = 80^{0}\,3'$; $\omega:b = (\bar{1}21):(010) = 67^{0}\,1'$. Die farblosen Krystalle sind dick tafelförmig nach dem Pinakoid {010} und bis zu 5 mm lang bezw. breit und 2 mm dick. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach {010}. Das *isomere Zimmtsäuredichlorid* krystallisirt rhombisch. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0,8114:1:1,3611$. Beobachtete Formen sind: $c = \{001\}OP$; $o = \{111\}P$; $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$; $q = \{011\}\breve{P}\infty$; gemessene Winkel: $o:o = (111):(11\bar{1}) = 51^{0}\,10'$; $o:o = (111):(1\bar{1}1) = 67^{0}\,16'$; $o:o = (111):(\bar{1}\bar{1}1) = 88^{0}\,55'$. Die farblosen Krystalle sind meist tafelförmig nach c {001}, zeigen aber auch vielfach eine ganz verzerrte Ausbildung. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach b {010}; die Ebene der optischen Axen ist {100} und die erste Mittellinie die Axe b. Das *Zimmtsäuremethylesterdibromid* krystallisirt monoklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0,91428:1:1,47985$; der Winkel $\beta = 83^{0}\,1'$. Beobachtete Formen sind: $c = \{001\}OP$; $m = \{110\}\infty P$; $s = \{101\} - \mathrm{P\!\!\!/}\infty$; $p = \{111\} - P$; gemessene Winkel: $c:p = (001):(111) = 61^{0}\,12'$; $p:p = (111):(1\bar{1}1) = 72^{0}\,30'$; $c:m = (001):(110) = 84^{0}\,50'$; $m:m = (110):(\bar{1}10) = 84^{0}\,38'$; $m:s = (110):(101) = 50^{0}\,3'$; $m:p = (110):(1\bar{1}1) = 83^{0}\,12'$. Die farblosen Krystalle sind meist tafelförmig nach der Basis, und von den Randflächen herrschen diejenigen des Prismas vor. Die Spaltbarkeit ist höchst unvollkommen nach der Basis c. Das *Zimmtsäureäthylesterdibro-*

mid krystallisirt monosymmetrisch. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0,5541:1:0,8000$; der Winkel $\beta = 88^0 54'$. Beobachtete Formen sind: $a = \{100\} \infty P \infty$; $b = \{010\} \infty P \infty$; $q = \{011\} P \infty$; $p \{111\} -P$; $c = \{001\} OP$; gemessene Winkel: $q:q = (011):(0\bar{1}1) = 56^0 58'$; $q:a = (011):(100) = 89^0 2'$; $p:a = (111):(100) = 37^0 51'$; $a:c = (100):(001) =$ ca. 89^0; $b:p = (010):(111) = 73^0 0'$. Die farblosen Krystalle sind theils dick tafelförmig nach der Symmetrieebene, theils kurz prismatisch nach der Verticalaxe, zeigen jedoch nur selten eine allseitige Ausbildung. Die Spaltbarkeit ist ziemlich vollkommen nach der Symmetrieebene. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Das mit dem entsprechenden Dibromid isomorphe *Zimmtsäuremethylesterdichlorid* krystallisirt monoklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0,89585:1:1,4278$; der Winkel $\beta = 81^0 23^1/_2'$. Beobachtete Formen sind: $c = \{001\} OP$; $m = \{110\} \infty P$; $b = \{010\} \infty P \infty$; $p = \{111\} -P$; $q = \{011\} P \infty$; $s = \{101\} -P \infty$; gemessene Winkel: $m:m = (110):(1\bar{1}0) = 83^0 4'$; $m:c = (110):(001) = 83^0 34'$; $s:c = (101):(001) = 51^0 50'$; $p:p = (111):(1\bar{1}1) = 70^0 22'$; $p:c = (111):(001) = 59^0 51'$; $p:m = (111):(110) = 23^0 46'$; $p:m = (111):(1\bar{1}0) = 81^0 5'$; $s:m = (101):(110) = 49\,36'$; $q:q = (011):(01\bar{1}) = 70^0 23'$; $q:m = (011):(110) = 52^0 20'$; $q:m = (011):(\bar{1}10) = 61^0 40'$. Die Krystalle sind theils tafelförmig nach c $\{001\}$, theils kurz prismatisch nach der Verticalaxe und zeigen Dimensionen bis zu 6 mm. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach dem 3. Pinakoid $\{001\}$. Die Ebene der optischen Axen ist gleich $\{010\}$. *Wt.*

A. Claus. Zur Kenntnifs der Tetramethylbenzoësäuren[1]. — Nach den Untersuchungen des Verfassers lassen sich die *Tetramethylbenzoësäuren* nach der vom Verfasser mit Föcking[2]) und Föhlisch[3]) angegebenen Methode durch Oxydation der aus den drei Durolen zu erhaltenden Methylketone mit Kaliumpermanganat in befriedigender Ausbeute erhalten. Für die (2, 3, 5, 6)-*Tetramethylbenzoësäure* aus symmetrischem Durol ist der Schmelzpunkt früher von Föcking (l. c.) zu niedrig bei 109° angegeben. Derselbe liegt aber bei 127°. Bezüglich der beiden anderen Säuren konnte nur die Richtigkeit der früheren Angaben bestätigt werden. Dieselben sind beide dickflüssige, nicht erstarrende, in siedendem Wasser lösliche Oele. Von allen drei Säuren wurden die Salze

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 52, 529—532. — [2]) Ber. 20, 3103; JB. f. 1887, S. 1440 ff. — [3]) J. pr. Chem. [2] 38, 234; JB. f. 1888, S. 1598 ff.

und aufserdem von der Carbonsäure aus symmetrischem und der aus asymmetrischem Durol je das Chlorid und Amid dargestellt. Aufserdem wurden diese beiden Säuren noch nitrirt und mit Brom substituirt. Bei der Oxydation dieser beiden Säuren ergab es sich, dafs, während die Carbonsäure des symmetrischen Durols unter allen Umständen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat direct zu einer *Dimethylbenzoltricarbonsäure* führt, die Carbonsäure des asymmetrischen Durols glatt die Entstehung einer *Dicarbonsäure* zuläfst, für welche festgestellt wurde, dafs bei ihrer Bildung der zur Carboxylgruppe in der Monocarbonsäure paraständige Methylrest oxydirt ist. Bei der Destillation mit Natronkalk liefert diese Dicarbonsäure *Pseudocumol.* Von allen drei Säuren wurden ferner die *Methyl-* und *Aethyläther* dargestellt und bei der Esterification der drei Säuren im Hinblick auf die von V. Meyer [1]) aufgestellte Regel kein Unterschied wahrgenommen. Die Ausbeuten an Ester waren in allen Fällen gut und boten in keiner Beziehung etwas Auffallendes. Ebenso verlief auch die Verseifung aller sechs Ester durch Kali ganz glatt. Nur die beiden Ester der Carbonsäure aus symmetrischem Durol sind fest und bilden farblose, breite Nadeln. Der *Methyläther* schmilzt bei 79 bis 81°. Der *Aethyläther* bei 47 bis 48°. Die Ester der beiden anderen Säuren sind dickflüssige, bis jetzt nicht zum Erstarren zu bringende Oele. *Wt.*

J. C. Cain. Zur Kenntnifs der Verseifbarkeit aromatischer Nitrile [2]). — In der Absicht, eine Darstellungsweise der bisher nur schwer darstellbaren höher methylirten Benzoësäuren aufzufinden, suchte Verfasser ein nitrirtes Nitril von der Formel

CN
CH_3 CH_3
CH_3 CH_3
NO_2

darzustellen, um dasselbe zu einer Nitrosäure zu verseifen, in welcher dann die Nitrogruppe in bekannter Weise hätte eliminirt werden sollen, da nach den Untersuchungen von Küster und Stallberg [3]) Nitrile von der Stellung

CH_3 CN CH_3

[1]) Ber. 28, 2775; siehe diesen JB., S. 1711. — [2]) Ber. 28, 967—969. — [3]) Ann. Chem. 278, 202; JB. f. 1894, S. 1498 ff.

durch den Eintritt einer Nitrogruppe verseifbar gemacht werden. Er stellte zu dem Ende das *Dinitrodurol*, $C_6(CH_3)_4(NO_2)_2$, ($NO_2:NO_2 = 1:4$), nach den Angaben von Jannasch und Fittig[1]), sowie von Nef[2]) dar, wobei er fand, dafs man das Auftreten der von Nef (l. c.) erwähnten öligen Verunreinigungen vermeiden kann, wenn man die Nitrirung des Durols bei 15° und unter Anwendung eines grofsen Ueberschusses an rauchender Schwefelsäure vornimmt. Das so gewonnene Dinitrodurol wurde in folgender Weise zu *Amidonitrodurol*, $C_6(CH_3)_4(NO_2)(NH_2)$, reducirt: 3 g Dinitrodurol wurden mit 30 g einer gesättigten Lösung von alkoholischem Ammoniak in ein Einschmelzrohr gebracht, in die Lösung so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sich weifse Schwefelammoniumkrystalle ausschieden, das Rohr dann zugeschmolzen und zwei Stunden genau auf 130° erhitzt. Die genaue Einhaltung dieser Temperatur ist sehr wichtig, da bei niedrigerer Temperatur keine Reaction eintritt und bei 135° schon Reduction zu Diamidodurol, bei 140° aber weitere Zersetzung unter Schwärzung erfolgt. Durch Auskochen des Rohrinhalts mit sehr verdünnter Salzsäure, Abfiltriren vom ausgeschiedenen Schwefel, Fällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde das *Amidonitrodurol* in gelben, bei 158 bis 159° schmelzenden, in Alkohol, Aether und verdünnter Salzsäure löslichen Nadeln erhalten. Dasselbe giebt bei der Reduction das schon von Nef (l. c.) beschriebene, aus heifsem Wasser in weifsen, bei 149° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Diamidodurol*, $C_6(CH_3)_4(NH_2)_2$. Das Amidonitrodurol wurde nach dem Sandmeyer'schen Verfahren[3]) in das *Nitrodurolcarbonsäurenitril*, $C_6(CH_3)_4(NO_2)(CN)$, übergeführt, indem 2 g Amidonitrodurol mit 3 g concentrirter Salzsäure und 40 g Wasser zerrieben, dann mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in 6 ccm Wasser diazotirt und zu einer auf 90° erwärmten, aus 3,6 g Kupfervitriol, 4 g Cyankalium und 200 g Wasser hergestellten Kaliumkupfercyanürlösung hinzugegeben wurden. Nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Niederschlag abfiltrirt und das so gewonnene *Nitrodurolcarbonsäurenitril* durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es bildet weifse, bei 160° schmelzende, sich leicht röthlich färbende, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln. Dasselbe zu einer Nitrosäure zu verseifen, gelang aber auf keine Weise. *Wt.*

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1870, S. 161. — [2]) Ann. Chem. **237**, 3; JB. f. 1886, S. 1414 ff. — [3]) Ber. **18**, 1492; JB. f. 1885, S. 860 ff.

Emil Erlenmeyer. Zur Geschichte der isomeren Bromzimmtsäuren und Zimmtsäuren [1]. — Die Ergebnisse der Untersuchungen des Verfassers über die *isomeren Bromzimmtsäuren* und *Zimmtsäuren* lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen: Verfasser hat nachgewiesen, dafs von den beiden *Bromzimmtsäuren* Glaser's [2]) nicht nur die von ihm als α-Bromzimmtsäure, sondern auch die als β-Bromzimmtsäure bezeichnete Säure das Brom in der α-Stellung enthält. Beide Säuren sind nicht structurisomer, sondern raumisomer. Durch die vom Verfasser gemeinsam mit H. Stockmeier [3]) und die von Michael und Browne [4]) gemachten Beobachtungen hat sich ergeben, dafs auch bei der Addition von Halogenwasserstoff an αβ-dreifach gebundene Kohlenstoffatome in Carbonsäuren das Halogen in die β-Stellung und der Wasserstoff in die α-Stellung tritt. Im Weiteren fand Verfasser die Angabe von Michael und Browne (l. c.) bestätigt, dafs zwei — ebenfalls raumisomere — *β-Bromzimmtsäuren* entstehen, wenn man bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure auf Phenylpropiolsäure einwirken läfst. Das vom Verfasser [5]) früher als eine einheitliche, bei 153,5° schmelzende Doppelsäure angesehene Bromwasserstoffadditionsproduct der Phenylpropiolsäure erwies sich dabei als ein Gemenge der beiden Säuren von Michael und Browne (l. c.). Die beiden Paare raumisomerer Bromzimmtsäuren sind Bromsubstitutionsproducte von zwei raumisomeren *Phenylacrylsäuren*, von welchen die eine gewöhnliche *Zimmtsäure*, die andere Liebermann's [6]) *Allozimmtsäure* ist. Bei den *α-Bromzimmtsäuren* entspricht die niedriger schmelzende, bei den *β-Bromzimmtsäuren* die höher schmelzende der *Allozimmtsäure*. Durch Erhitzen läfst sich bei den *α-Bromzimmtsäuren* die niedriger schmelzende in die höher schmelzende, bei den *β-Bromzimmtsäuren* die höher schmelzende in die niedriger schmelzende umwandeln. Die *Allozimmtsäure* wird durch Einführung von Wasserstoff an die Stelle von Brom sowohl aus der niedriger schmelzenden *α-Bromzimmtsäure*, als auch aus der höher schmelzenden *β-Bromzimmtsäure* in erster Linie gebildet. Sie läfst sich einerseits in gewöhnliche *Zimmtsäure*, andererseits in eine weitere isomere, die *Isozimmtsäure*, verwandeln, deren krystallographische Verschiedenheit von der von Liebermann (l. c.) unter den Säuren der Cocablätter entdeckten *Isozimmtsäure* durch K. Haushofer nachgewiesen ist. Nach

[1]) Ann. Chem. **287**, 1—25. — [2]) JB. f. 1866, S. 368 f. — [3]) Inauguraldissertation, Nürnberg 1883. — [4]) Ber. **19**, 1378; **20**, 552; JB. f. 1886, S. 1456; f. 1887, S. 2064 f. — [5]) Ber. **19**, 1936; JB. f. 1886, S. 1957 f. — [6]) Ber. **23**, 141, 512, 2510; JB. f. 1890, S. 1884 ff.

Haushofer's Messungen krystallisirt diese künstliche *Isozimmtsäure* monoklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1,146:1:2,344$; der Winkel $\beta = 79^0\,59'$. Beobachtete Flächen: $c = 0\,P(001)$; $p = \infty P(110)$; $a = \infty \bar{P} \infty\,(100)$; $n = \bar{P}\infty\,(001)$; gemessene Winkel: $p:c = (110):(001) = 96^0\,37'$; $p:p = (110):(1\bar{1}0) = 83^0\,4'$; $n:n = (011):(01\bar{1}) = 133^0\,10'$; $a:c = (100):(001) = 100^0\,11'$. Die dicktafelförmigen Krystalle sind durch eine sehr vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis charakterisirt. Die Ebene der Axen ist die Symmetrieebene. Die Flächen a und n fehlen an den meisten Krystallen ganz, welche dadurch nur Tafeln von rhombischen Umrissen darstellen. Diese künstliche *Isozimmtsäure* läfst sich in gleicher Weise, wie die natürlich vorkommende *Isozimmtsäure* Liebermann's (l. c.), sowohl in *Allozimmtsäure*, als auch in gewöhnliche *Zimmtsäure* überführen. Hiernach hat man jetzt die Existenz von vier raumisomeren *Phenylacrylsäuren* anzunehmen, für welche die Construction der entsprechenden Raumformeln vor der Hand wohl noch ihre Schwierigkeit haben dürfte, wenn man nicht zu der Annahme seine Zuflucht nehmen will, dafs zwei von den Säuren — und zwar wahrscheinlich die gewöhnliche *Zimmtsäure* und die *Allozimmtsäure* — die beiden zwischen Phenyl- und Carboxyl stehenden Kohlenstoffatome wirklich in doppelter Bindung enthalten, in den zwei anderen Säuren aber — und zwar wahrscheinlich in den beiden *Isozimmtsäuren* — dieselben Kohlenstoffatome nur in einfacher Bindung stehen, während an jedem noch eine freie Affinität vorhanden ist, wie es folgende Formeln versinnbildlichen:

```
H—C—C6H5        C6H5—CH        H—C—C6H5        C6H5—CH
  ||                 ||          /|/              /|/
H—C—COOH        HC—COOH        H—C—COOH         HC—COOH.
```

Wt.

C. Liebermann. Zur Constitution der Phenylmonobromacrylsäuren [Bromzimmtsäuren [1])]. — Verfasser führte die Glaser'sche sogenannte *α-Bromzimmtsäure* [2]) durch fünfstündiges Kochen derselben in alkoholischer Lösung mit Zinkfeile, welche Procedur noch zweimal wiederholt werden mufste, um die Säure vollkommen bromfrei zu bekommen, in *Zimmtsäure* über, und ist man hieraus wohl berechtigt, zu schliefsen, dafs die Glaser'sche sogenannte α-Bromzimmtsäure eine substituirte Zimmtsäure ist. Danach ergeben sich für die drei *Bromzimmtsäuren* die folgenden sterischen Formeln und Benennungen:

---

[1]) Ber. 28, 134—137. — [2]) Ann. Chem. 143, 330.

$C_6H_5—C—H$ ‖ $Br—C—COOH$ Glaser's sogen. α-Säure Schmelzp. 131° α-Bromzimmtsäure	$C_6H_5—C—H$ ‖ $COOH—C—Br$ Glaser's β-Säure Schmelzp. 120° α-Bromallozimmtsäure	$C_6H_5—C—Br$ ‖ $COOH—C—H$ Phenylpropiolsäure-hydrobromid Schmelzp. 159° β-Bromallozimmtsäure

Wt.

C. Paal und F. Ganser. Ueber die Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf organische Aminosäuren[1]. — Nachdem C. Paal[2] schon früher gezeigt, dafs die Einwirkung von Phenylcyanat auf die Alkalisalze einiger Aminosäuren sehr leicht und glatt gemäfs der Gleichung: $NH_2–R–COOMe + C_6H_5NCO = C_6H_5NH–CO–NH–R–COOMe$ erfolgt, untersuchten die Verfasser die Einwirkung von Phenylcyanat auf die drei isomeren Aminozimmtsäuren, die Sulfanilsäure und das Sarkosin. Es ergab sich, dafs die Reaction sich ausnahmslos in der erwarteten Weise vollzog. Die Einwirkung von Phenylcyanat auf o-aminozimmtsaures Kalium erfolgt nach der Gleichung: $C_6H_5NCO + NH_2–C_6H_4–C_2H_2–COOK = C_6H_5NH–CO–NH–C_6H_4–C_2H_2–COOK$ unter Bildung von o-phenylureïdozimmtsaurem Kalium. Die o-Aminozimmtsäure wird in der berechneten Menge 10proc. Kalilauge gelöst, 1 Mol. Phenylcyanat hinzugegeben, das Gemisch bis zum Verschwinden des Cyanatgeruchs geschüttelt, von geringen Mengen des fast immer als Nebenproduct auftretenden Diphenylharnstoffs abfiltrirt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die dabei als weifse, voluminöse Masse ausfallende *o-Phenylureïdozimmtsäure*, $C_6H_5–NH–CO–NH–C_6H_4–CH{=}CH–COOH$, aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sie in sehr kleinen, verfilzten, bisweilen auch moosartig verzweigten, bei 236° schmelzenden, in Wasser nicht, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol und Essigäther sehr schwer, in heifsem Alkohol und Eisessig leichter löslichen Nadeln erhalten wird. 1 g Säure löst sich bei Zimmertemperatur in 230 g absolutem Alkohol. Die Säure in ein Carbostyrilderivat umzuwandeln, gelang nicht. Sie löst sich in Ammoniak und verdünnten Aetzalkalien. Das *Silbersalz*, $C_{16}H_{13}N_2O_3Ag$, stellt einen weifsen, amorphen, etwas lichtempfindlichen, in Wasser und in den organischen Solventien so gut wie unlöslichen Niederschlag dar. Der *Aethyläther*, $C_{18}H_{18}N_2O_3$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure dargestellt, bildet weifse, büschelförmig angeordnete, bei 112° schmelzende, in

[1] Ber. 28, 3227—3234. — [2] Ber. 27, 974; JB. f. 1894, S. 1174 f.

den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln. Durch Behandeln mit Natriumamalgam im Ueberschufs wird die Ureïdosäure in alkalischer Lösung zu *o-Phenylureïdohydrozimmtsäure*, C_6H_5–NH–CO–NH–C_6H_4–C_2H_4–COOH, reducirt, welche aus verdünntem Alkohol in kleinen, weifsen, bei 168° schmelzenden, in heifsem Alkohol, Aceton und Essigäther leicht, in Chloroform, Aether und Benzol schwer löslichen Täfelchen krystallisirt. Beim Behandeln der in Chloroform suspendirten Ureïdosäure mit Brom unter Lichtabschlufs erhält man das weifse, radialfaserige, bei 227° schmelzende, in Alkohol und Essigäther leicht, in den meisten anderen, organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Halbkugeln darstellende *o-Phenylureïdozimmtsäuredibromid*, C_6H_5–NH–CO–NH –C_6H_4–$C_2H_2Br_2$–COOH. Die bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf m-Amidozimmtsäure entstehende *m-Phenylureïdozimmtsäure*, C_6H_5–NH–CO–NH–C_6H_4–C_2H_2–COOH, erscheint in weifsen, büschelförmig angeordneten, bei 249° schmelzenden Nädelchen, welche sich in den organischen Lösungsmitteln noch schwerer lösen, wie die o-Verbindung. Das *Silbersalz*, $C_{16}H_{13}N_2O_3Ag$, ist ein weifser, amorpher, lichtempfindlicher Niederschlag. Der *Aethyläther*, $C_{18}H_{18}N_2O_3$, krystallisirt in weifsen, bei 198° schmelzenden, in Schwefelkohlenstoff schwer, in Essigäther und Chloroform leicht löslichen Nädelchen. Die bei der Reduction der Ureïdosäure mit Natriumamalgam sich bildende *m-Phenylureïdohydrozimmtsäure*, C_6H_5–NH–CO–NH–C_6H_4–C_2H_4–COOH, stellt concentrisch gruppirte, weifse, bei 180° schmelzende Nädelchen dar, und das durch Bromirung der in Chloroform suspendirten Ureïdosäure gewonnene *m-Phenylureïdozimmtsäuredibromid*, C_6H_5–NH–CO–NH–C_6H_4 –$C_2H_2Br_2$–COOH, krystallisirt aus Alkohol in kleinen Täfelchen, aus Eisessig in büschelförmig angeordneten, weifsen Nadeln, welche bei 240° schmelzen. Die in analoger Weise durch Behandeln von p-Amidozimmtsäure mit Phenylcyanat erhaltene *p-Phenylureïdozimmtsäure*, C_6H_5–NH–CO–NH–C_6H_4–C_2H_2–COOH, bildet kleine, weifse, lebhaft glänzende, bei 252° schmelzende Nadeln, welche in den verschiedenen Lösungsmitteln noch schwerer löslich sind wie die o- und m-Verbindung. 1 g Säure löst sich in 390 g absolutem Alkohol. Das *Silbersalz*, $C_{16}H_{13}N_2O_3Ag$, ist ein schwach gelblich gefärbtes, amorphes, etwas leicht empfindliches Pulver. Der *Aethyläther*, $C_{18}H_{18}N_2O_3$, bildet kleine, weifse, bei 204° schmelzende Nadeln. Seine ätherische Lösung besitzt schwache, blauviolette Fluorescenz. Die *p-Phenylureïdohydrozimmtsäure*, C_6H_5–NH–CO–NH–C_6H_4–C_2H_4–COOH, krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig angeordneten Nadeln oder in quadratischen Blättchen,

welche bei 218° schmelzen und in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich sind. Das *p-Phenylureïdozimmtsäuredibromid*, C_6H_5–NH–CO–NH–C_6H_4–$C_2H_2Br_2$–COOH, erscheint in weifsen, radialfaserigen Kügelchen oder in ganz kleinen Täfelchen, welche bei 165° sich zu zersetzen beginnen und unscharf über 200° schmelzen. Bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf Sulfanilsäure erhält man die *p-Phenylureïdobenzolsulfosäure*, C_6H_5–NH–CO–NH–C_6H_4–SO_3H, in weifsen, flachen, concentrisch gruppirten, in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton und Eisessig leicht, in Chloroform, Aether und Benzol fast gar nicht löslichen Nadeln oder zuweilen auch in gut ausgebildeten Prismen, welche bei 270° eine mit Schwärzung verbundene Zersetzung erleiden, aber bei 300° noch nicht schmelzen. Das *Calciumsalz*, $(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Ca$. $3^1/_2 H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser, worin es verhältnifsmäfsig leicht löslich ist, in glänzenden, rhombischen Tafeln. Das *Baryumsalz*, $C_{26}H_{22}N_4S_2O_8$. Ba, erscheint in concentrisch angeordneten Täfelchen. Das *Silbersalz*, $C_{13}H_{11}N_2SO_4Ag$, krystallisirt in kleinen, concentrisch gruppirten, weifsen Nadeln oder in schönen, lichtbeständigen Prismen. Das *Ammoniumsalz* bildet längliche, in Wasser sehr leicht lösliche Blättchen; das *Kaliumsalz* centimeterlange, glänzende, flache Nadeln; das *Strontiumsalz* glänzende Nadeln; das *Magnesiumsalz* flache, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln; das *Zinksalz* kleine, weifse, in Wasser schwer lösliche Nadeln; das *Cadmiumsalz* radialfaserige Kügelchen oder flache Nadeln; das *Bleisalz* dünne, weifse, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln; das *Kupfersalz* grünblaue, längliche Tafeln; das *Chromoxydsalz* grüne, büschelförmige Nadeln und das *Nickelsalz* grüne Nadeln. Der aus dem Silbersalz mit Jodäthyl dargestellte *Aethyläther*, $C_{15}H_{16}N_2SO_4$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen, bei 155° schmelzenden, in Aether, Alkohol, Aceton, Essigäther und Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroïn fast gar nicht löslichen Nadeln. Von Alkalien wird er rasch verseift. Bei der Einwirkung endlich von Phenylcyanat auf Sarkosin erhält man *ab-Phenylmethylureïdoessigsäure*, C_6H_5–NH–CO–N(–CH_3, –CH_2–COOH), in schönen, weifsen, concentrisch gruppirten, gefiederten, bei 102° schmelzenden, in ätzenden Alkalien, siedendem Wasser, Essigäther und Alkohol leicht in Aether und Chloroform fast nicht löslichen Nadeln. Das Silbersalz darzustellen gelang nicht. Der durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Ureïdosäure gewonnene *Aethyläther* bildet weifse, bei 75° schmelzende Nädelchen. *Wt.*

W. Schkateloff. Ueber die Identität der Abiëtinsäure mit einem der Isomeren der Sylvinsäure[1]. — Gegen die Angabe Mach's[2], der aus dem amerikanischen Harz eine neue Säure — die *Abiëtinsäure* — isolirt hat, behauptet Verfasser, dafs diese Säure in allen Beziehungen (Krystallform u. s. w.) mit der von ihm[3] aus dem Harz der Pinus sylvestris erhaltenen *β-Sylvinsäure* identisch ist. Dies hat auch eine praktische Bedeutung, da hierdurch jeder Unterschied des natürlichen russischen Harzes vom französischen und amerikanischen beseitigt wird. *Tit.*

P. Friedländer und J. Weisberg. Ueber einige parasubstituirte α-Naphtoësäuren[4]. — Die Verfasser stellten 1,4-Amidonaphtoësäure auf folgendem Wege dar: Sie erhielten *1,4-Nitronaphtonitril*, $C_{10}H_6NO_2CN$, durch Einwirkung von Cyankupfer auf die Diazoverbindung des 1,4-Nitronaphtylamins, welches durch Nitriren von Naphtyloxaminsäure gewonnen wurde, die in guter Ausbeute beim Erhitzen von Naphtylamin mit gewöhnlicher, krystallwasserhaltiger Oxalsäure auf 140 bis 150° entsteht. Zur Diazotirung des Nitronaphtylamins ist es nothwendig, dasselbe durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser in fein vertheilten Zustand überzuführen. Die Zersetzung des Diazokörpers beim Eingiefsen in die Cuprocyanürcyankaliumlösung erfolgt bereits vollständig in der Kälte. Das so gewonnene *1,4-Nitronaphtonitril* bildet gelbe, bei 119° schmelzende Nadeln. Völlig rein erhält man es nur durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen, mit welchen es in farblosen, bei 133° schmelzenden, geruchlosen, in kaltem Wasser unlöslichen, in heifsem Wasser sehr wenig, in Benzol, Essigsäure und Alkohol leicht löslichen Nädelchen übergeht. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird es zu dem bei 174° schmelzenden, geruchlosen, in Wasser sehr schwer, in Benzol, Ligroin und Aether schwer, in Chloroform, Alkohol und Eisessig leicht löslichen *1,4-Amidonaphtonitril*, $C_{10}H_6NH_2CN$, reducirt, dessen *salzsaures Salz* in Wasser ziemlich schwer, in Salzsäure fast unlöslich ist. Das *schwefelsaure Salz* ist in Alkohol und Essigsäure löslich, in Wasser fast unlöslich. Die *Acetylverbindung* $C_{10}H_6CNNH(COCH_3)$ krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 189,5°. Das aus der Amidoverbindung vermittelst der Sandmeyer'schen Reaction dargestellte *1,4-Chlornaphtonitril*, $C_{10}H_6ClCN$, krystallisirt aus Eisessig in

---

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. **27**, 431—433. — [2] Monatsh. Chem. **15**, 640; JB. f. 1893, S. 1312; f. 1894, S. 1512 ff. — [3] Ueber die chemische Constitution der Harze, Moskau 1889, S. 37. — [4] Ber. **28**, 1838—1843.

langen, weifsen, bei 110° schmelzenden, in heifsem Wasser etwas, in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslichen Nadeln. Die Ueberführung des 1,4-Nitronaphtonitrils in *1,4-Nitronaphtoësäureamid*, $C_{10}H_6NO_2CONH_2$, gelang nach der Methode von Radziszewski in der Weise, dafs das Nitronaphtonitril in der ca. 100fachen Menge Alkohol gelöst, mit wenig Kalilauge versetzt und bei einer Temperatur von etwa 40° unter kräftigem Durchschütteln mit dem gleichen Volumen einer 3proc. Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt wurde. Das so gewonnene *1,4-Nitronaphtoësäureamid* krystallisirt aus Alkohol oder Essigsäure in schönen, gelben, bei 218° schmelzenden, in heifsem Wasser schwer, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslichen Nadeln und wird durch drei- bis vierstündiges Kochen mit Barytwasser zu der *1,4-Nitronaphtoësäure*, $C_{10}H_6NO_2COOH$, verseift, welche, aus Alkohol oder Essigsäure krystallisirt, lange, schwach gelbliche, bei 220° schmelzende, in heifsem Wasser etwas, in Benzol und Ligroin schwer, in Alkohol, Eisessig und Chloroform leicht lösliche Nadeln bildet. Ihre Alkalisalze sind leicht löslich; das Baryumsalz bildet schwer lösliche Kryställchen; das Blei- und Kupfersalz sind unlöslich. Der *Aethyläther* stellt gelbe, bei 54° schmelzende Nadeln dar. Die *1,4-Amidonaphtoësäure*, $C_{10}H_6NH_2COOH$, durch Verseifen des oben beschriebenen Amidonaphtonitrils oder auch des durch Reduction des Nitroamids mit Zinnchlorür dargestellten *Amidonaphtoësäureamids*, $C_{10}H_6CONH_2$, welches weifse, unter vorheriger Zersetzung bei 175° schmelzende, in Aether schwer, in heifsem Wasser, Alkohol und Ligroin lösliche Nadeln bildet, zu gewinnen, gelingt nur schwer. Ebenso wenig gelang es, die Amidonaphtoësäure durch Einwirkung von Ammoniak auf die *1,4-Chlornaphtoësäure*, $C_{10}H_6ClCOOH$, zu erhalten, welche leicht durch mehrstündiges Kochen des oben beschriebenen Chlornaphtonitrils mit einer Mischung von 2 Vol. 50proc. Essigsäure und 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure am Rückflufskühler gewonnen wird. Sie krystallisirt aus Alkohol in weifsen, bei 210° schmelzenden, in Alkohol und Eisessig leicht, in Kohlenwasserstoffen, Chloroform, Aether und Wasser schwer löslichen Nadeln. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Das Calcium-, Baryum- und Silbersalz krystallisiren in weifsen, schwer löslichen Nadeln. Durch Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak auf 200° wird die 1,4-Chlornaphtoësäure nicht verändert; auch Ammoniumcarbonat wirkt bei 220° nicht auf sie ein. Die Darstellung der *1,4-Amidonaphtoësäure*, $C_{10}H_6NH_2COOH$, gelingt am besten durch Reduction der Nitronaphtoësäure entweder in stark ammoniakalischer Lösung

mit Schwefelwasserstoff in der Wärme oder mit Natronlauge und Eisenvitriol, doch ist auch hier die Bildung von α-Naphtylamin nicht ganz zu vermeiden. Beim schnellen Abkühlen einer heifsen, wässerigen Lösung krystallisirt die 1,4-Amidonaphtoësäure in schwach bräunlichen, bei 177° schmelzenden, in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin schwer, in heifsem Wasser, Alkohol, Eisessig und Aether leichter löslichen Nädelchen. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich; das Ammoniumsalz dissociirt beim Eindampfen seiner Lösung; die Salze der Schwermetalle bilden schwer lösliche, flockige Niederschläge; das Silbersalz zersetzt sich beim Erwärmen. In salzsaurer Lösung zersetzt sich die Amidonaphtoësäure sehr leicht unter Bildung von α-Naphtylamin, diese Zersetzung erfolgt ebenfalls, aber nicht ganz so leicht, in der wässerigen Lösung. Mit Essigsäureanhydrid giebt die 1,4-Amidonaphtoësäure eine gut krystallisirende, alkalilösliche *Acetylverbindung*, mit salpetriger Säure ein Diazoderivat. *Wt.*

R. Möhlau. Ueber 2,3-Amidonaphtoësäure [1]). — Verfasser suchte die Frage, welchen Platz die Carboxylgruppe in der bei 216° schmelzenden β-Naphtolcarbonsäure einnimmt, die Richtigkeit der benachbarten Stellung der Hydroxyl- und Carboxylgruppe in ihr vorausgesetzt, durch Vertauschung der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff zu entscheiden, was ihm auch durch Ueberführung der aus der β-Naphtolcarbonsäure gewonnenen β-Amidonaphtoësäure in die β-Naphtoësäure gelang. Die Darstellung der *β-Amidonaphtoësäure*, $C_{10}H_6(\underset{[2]}{-NH_2}, \underset{[3]}{-COOH})$, gelingt am besten in der Weise, dafs man oxynaphtoësaures Natrium (1 Thl.) 12 Stunden mit Ammoniak von 35 Proc. (6 Thln.) in einem Digestor auf 260 bis 280° erhitzt, das Reactionsproduct zur Vertreibung des Ammoniaks auf dem Wasserbade erwärmt, mit kochendem Wasser verdünnt, nach dem Erkalten von dem gebildeten β-Naphtol und β-Naphtylamin abfiltrirt, das zum Sieden erhitzte Filtrat mit Salzsäure übersättigt, nach dem Erkalten von der ausgeschiedenen unveränderten Oxynaphtoësäure abfiltrirt und das Filtrat mit Natriumacetat versetzt, wobei die β-Amidonaphtoësäure in Gestalt eines gelben, krystallinischen Niederschlages ausfällt. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in messingglänzenden, bei 214° schmelzenden, gelben, in kaltem Wasser nicht, in siedendem Wasser schwer, in Alkohol und Aether mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz leicht löslichen Blättchen. Durch Kochen mit con-

---

[1]) Ber. 28, 3096—3099.

centrirter Natronlauge wird sie wieder in die 2,3-Oxynaphtoësäure zurückverwandelt. Sie ist mit keiner der von Ekstrand beschriebenen Amidonaphtoësäuren identisch. Sie bildet mit Säuren und Alkalien gut krystallisirende Salze. Das *Chorhydrat* und *Sulfat* stellen farblose, glänzende, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer lösliche, prismatische Nadeln dar. Das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz sind in Wasser und Alkohol schwer löslich. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6(NH_2)COONa$, bildet glänzende, einen Stich ins Gelbliche zeigende Blättchen. Die übrigen Metallsalze der β-Amidonaphtoësäure sind durch ihre Schwerlöslichkeit, bezw. Unlöslichkeit ausgezeichnet. Das *Eisenoxydulsalz*, $(H_2N)C_{10}H_6-COO-Fe-OOC-C_{10}H_6(NH_2)$, erscheint in goldgelben Blättchen. Der durch sechsstündiges Kochen der Säure (5 g) mit concentrirter Schwefelsäure (45 g) und absolutem Alkohol (200 g) gewonnene *Aethyläther*, $C_{10}H_6(NH_2)COOC_2H_5$, bildet gelbe, glänzende, bei 115 bis 115,5° schmelzende, in Wasser nicht, in den organischen Solventien leicht lösliche Nadeln. Die durch Erhitzen von Amidonaphtoësäure mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhaltene *Acetylamidonaphtoësäure*, $C_{10}H_6(NH-COCH_3)COOH$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 238° schmelzenden Prismen. Neben der Amidonaphtoësäure entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Oxynaphtoësäure in geringer Menge noch *Dinaphtacridon*, $C_{21}H_{13}NO$, welches aus Methylalkohol in verfilzten, gelben, oberhalb 300° schmelzenden, in Aether und Alkohol schwer, in Alkalien und Säuren nicht löslichen Nädelchen krystallisirt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz löst. Seine Entstehung ist offenbar auf eine Condensation von durch Einwirkung von Oxynaphtoësäure auf Amidonaphtoësäure bezw. β-Naphtylamin entstandener 2-Dinaphtylamin-3-mono- oder -dicarbonsäure zurückzuführen, da beim 12 stündigen Erhitzen gleicher Moleküle 2,3-Oxynaphtoësäure und Amidonaphtoësäure mit der gleichen Menge Ammoniak von 35 Proc. und der vierfachen Menge Chlorzink im geschlossenen Rohre auf 260 bis 280° Dinaphtacridon neben β-Dinaphtylamin gebildet wird. Die Umwandlung der 2,3-Amidonaphtoësäure in die β-Naphtoësäure geschah in der Weise, dafs durch Behandeln von Amidonaphtoësäuresulfat in absolut alkoholischer Lösung mit Isoamylnitrit in geringem Ueberschufs unter Eiskühlung *Diazonaphtoësäuresulfat*, $C_{10}H_6(N_2.HSO_4)COOH$, in farblosen, glänzenden, prismatischen, in Alkohol schwer löslichen Nadeln gewonnen und dieses durch Behandeln in absolut alkoholischer Lösung mit Kupferpulver in der Kälte nach

der Gattermann'schen Vorschrift in die prismatische, bei 181 bis 182° schmelzende Krystalle darstellende *β-Naphtoësäure* übergeführt wurde. *Wt.*

M. Bakunin. Ueber die Phenylnitrozimmtsäuren und ihre Stereoisomeren [1]). — Die Phenylnitrozimmtsäuren wurden durch sechsstündiges Erhitzen gleicher Moleküle α-toluylsaures Natrium und Nitrobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler dargestellt. Die so gewonnenen rohen Säuren bilden feste Massen, von denen die Orthoverbindung braun, die Metaverbindung citronengelb und die Paraverbindung gelblichgrün gefärbt ist. Sie wurden zur Reinigung erst mit etwas Wasser gekocht, dann in 20 proc. Sodalösung gelöst, die alkalischen Lösungen fünfmal mit Aether ausgeschüttelt, um den Nitrobenzaldehyd zu entfernen, und die Säuren aus der alkalischen Lösung schliefslich mit Salzsäure ausgefällt. Die so gewonnene rohe *Phenyl-o-nitrozimmtsäure*, $(NO_2)C_6H_4-CH=C(C_6H_5)-COOH$, wird am besten durch das Baryumsalz gereinigt. Sie bildet rhomboëderähnliche, kurze, glänzende, bei 195 bis 196° schmelzende, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht, in Aether und Benzol ziemlich, in Chloroform in der Kälte wenig, in der Wärme leicht lösliche trikline Prismen. Wird die essigsäurehaltige Mutterlauge, aus welcher die rohe Phenyl-o-nitrozimmtsäure ausgefällt wurde, mit Aether extrahirt, so hinterläfst die ätherische Lösung eine zweite, mit der obigen *stereoisomere Phenyl-o-nitrozimmtsäure*, $C_{15}H_{11}NO_4$, welche aus Alkohol in strohgelben, kurzen, bei 146 bis 147° schmelzenden Prismen krystallisirt. Diese als *Allophenyl-o-nitrozimmtsäure* bezeichnete Säure hat die Constitutionsformel:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ COOH-C-C_6H_4(NO_2), \end{array}$$

während der bei 195° schmelzenden Phenyl-o-nitrozimmtsäure die Constitutionsformel:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ (NO_2)C_6H_4-C-COOH \end{array}$$

zukommt. Die eine Säure in die andere überzuführen, gelang auf keine Weise. — Die rohe *Phenyl-m-nitrozimmtsäure* bildet ein Gemisch der beiden stereoisomeren, deren Trennung nur schwierig gelingt. Am besten gelingt dieselbe noch durch fractionirte Krystallisation der Magnesiumsalze und darauf folgende fractionirte Krystallisation der aus den Magnesiumsalzen abgeschiedenen

[1]) Gazz. chim. ital. 25, I, 137—189.

Säuren aus Alkohol. Man erhält so eine dicke, glänzende, strohgelbe, Prismen bildende und bei 181 bis 182° schmelzende Säure und eine in äufserst feinen, bei 195 bis 196° schmelzenden Nadeln krystallisirende Säure. Beide Säuren sind in Alkohol in der Wärme äufserst leicht, in der Kälte weniger, in Aether, Petroläther und Schwefelkohlenstoff leicht, in Chloroform und Benzol ziemlich leicht löslich, und zeigt die gegen 196° schmelzende isomere Säure im Ganzen eine gröfsere Löslichkeit, wie die bei 181° schmelzende. Beide Säuren in einander überzuführen, gelang nicht. — Die rohe *Phenyl-p-nitrozimmtsäure* wird am besten durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol in die beiden stereoisomeren Säuren zerlegt. Die in Alkohol schwerer lösliche *Phenyl-p-nitrozimmtsäure* bildet strohgelbe Prismen oder Nädelchen und schmilzt bei 213 bis 214°. Die stereoisomere Säure krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in nadelförmigen, rhombischen Krystallen mit merklichem gelben und grünlichgelben Dichroismus und schmilzt bei 95 bis 110°. Sie verliert ihr Krystallwasser bei 100 bis 110° und schmilzt im wasserfreien Zustande bei 138 bis 142°. Man erhält sie auch mit 1 Mol. Krystallalkohol oder 1 Mol. Krystallbenzol krystallisirt. Ihre Ueberführung in die isomere, bei 214° schmelzende Säure gelingt nicht. — Von Salzen der Phenylnitrozimmtsäuren wurden folgende dargestellt. Das *phenyl-o-nitrozimmtsaure Natrium*, $C_{15}H_{10}NO_4Na . 5 H_2O$, bildet strohgelbe, glänzende, in Wasser ziemlich schwer lösliche, trikline Täfelchen. Das Natriumsalz der Allophenyl-o-nitrozimmtsäure konnte aus Mangel an Material nicht dargestellt werden. Das aus der bei 181 bis 182° schmelzenden Säure dargestellte *phenyl-m-nitrozimmtsaure Natrium*, $C_{15}H_{10}NO_4Na . 6 H_2O$, krystallisirt in strohgelben, in Wasser äufserst leicht löslichen Nädelchen. Das *Natriumsalz der isomeren Säure* erscheint in sehr leicht zerfliefslichen, kanariengelben, seideglänzenden, harten Nädelchen. Das aus der bei 213 bis 214° schmelzenden Säure gewonnene *phenyl-p-nitrozimmtsaure Natrium*, $C_{15}H_{10}NO_4Na . 4 H_2O$, welches nicht so leicht löslich ist, wie das Salz der Metasäure, stellt lange, kanariengelbe, seideglänzende Nadeln dar. Das *Natriumsalz* der isomeren, bei 138 bis 142° schmelzenden Säure bildet intensiv gelb gefärbte, glänzende, feine Nadeln und enthält mehr als 3 Mol. Krystallwasser. Genau konnte der Krystallwassergehalt nicht festgestellt werden. Das *phenyl-o-nitrozimmtsaure Baryum*, $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba$, krystallisirt aus concentrirter Lösung mit 5 Mol. Krystallwasser in rosettenförmig gruppirten, strohgelben, seideglänzenden Nädelchen, aus verdünnter Lösung mit 8 Mol. Krystallwasser in strohgelben,

nadelförmigen Krystallen. Das aus der bei 181 bis 182° schmelzenden Säure dargestellte *phenyl-m-nitrozimmtsaure Baryum*, $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba.2H_2O$, bildet sehr schöne, glänzende, strohgelbe Nädelchen, und das aus der isomeren, bei 195 bis 196° schmelzenden Säure gewonnene *Baryumsalz*, $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba.4^1/_2H_2O$, erscheint in sehr schönen, triklinen Prismen. Das *phenyl-p-nitrozimmtsaure Baryum*, $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba.H_2O$, aus der bei 213 bis 214° schmelzenden Säure dargestellt, krystallisirt in strohgelben, glänzenden, monoklinen Täfelchen, und das *Baryumsalz* der isomeren, bei 138 bis 142° schmelzenden Säure, $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba.2H_2O$, bildet goldgelbe, seideglänzende Nädelchen. Das *phenyl-o-nitrozimmtsaure Silber*, $C_{15}H_{10}NO_4Ag$, stellt ein gelblichweifses, in Wasser wenig lösliches Pulver, das isomere *allophenyl-o-nitrozimmtsaure Silber* ein kanariengelbes Pulver dar. Die *Silbersalze* der zwei isomeren Phenyl-m-nitrozimmtsäuren sind beide weifse, pulverförmige Verbindungen. Das aus der bei 213 bis 214° schmelzenden Säure gewonnene *Phenyl-p-nitrozimmtsaure Silber*, $C_{15}H_{10}NO_4Ag.H_2O$, erscheint in perlmutterglänzenden, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Blättchen, während das *Silbersalz* der isomeren, bei 138 bis 142° schmelzenden Säure, $C_{15}H_{10}NO_4Ag$, einen kanariengelben, pulverförmigen, sehr leichten, in Wasser etwas löslichen Niederschlag darstellt. Der *Phenyl-o-nitrozimmtsäure-Methyläther*, $C_{16}H_{13}NO_4$, krystallisirt in kurzen, strohgelben, bei 75 bis 76° schmelzenden rhombischen Prismen und der *Allophenyl-o-nitrozimmtsäure-Methyläther* in langen, strohgelben, seideglänzenden, bei 94 bis 95° schmelzenden Nadeln. Der aus der bei 181 bis 182° schmelzenden Säure gewonnene *Phenyl-m-nitrozimmtsäure-Methyläther* bildet bei 78 bis 79° schmelzende, schöne, grofse, gelbliche, durchsichtige, monokline Prismen, und der aus der isomeren, bei 195 bis 196° schmelzenden Säure erhaltene *Methyläther* bei 114 bis 115° schmelzende, strohgelbe, rhomboidale Blättchen. Der *Phenyl-p-nitrozimmtsäure-Methyläther*, aus der bei 213 bis 214° schmelzenden Säure dargestellt, erscheint in gelblichen, glänzenden, bei 141 bis 142° schmelzenden, nadelförmigen, monoklinen, in Chloroform und Benzol sehr leicht, in Aether und Alkohol weniger leicht, in Petroläther und Wasser so gut wie nicht löslichen Krystallen und der aus der isomeren, bei 138 bis 142° schmelzenden Säure erhaltene *Methyläther* schmilzt bei 147 bis 148,5°. Bei der Reduction von Phenyl-o-nitrozimmtsäure in wässerig alkoholischer Lösung mit 3proc. Natriumamalgam erhält man *Phenylhydrocarbostyril*, $C_{15}H_{13}NO$, in gelblichen, seideglänzenden, bei 173 bis 174° schmelzenden Nadeln und daneben

Phenyl-o-amidohydrozimmtsäure, $(NH_2)C_6H_4-CH_2-CH(C_6H_5)-COOH$, als gelblich gefärbtes, bei 147 bis 149° schmelzendes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Die Reduction der Phenyl-m-nitrozimmtsäure lieferte kein einheitliches, faſsbares Product. Dagegen ergab die Reduction der Phenyl-p-nitrozimmtsäure als Product *Phenyl-p-amidohydrozimmtsäure*, welche aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol in kleinen, mikroskopischen, hellgelben, bei 200 bis 201° schmelzenden Prismen krystallisirt. Das *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{15}NO_2.HCl$, bildet schmutzig weiſse, bei 148 bis 149° schmelzende, seideglänzende, in Alkohol äuſserst leicht lösliche Nädelchen, und das *Sulfat*, $(C_{15}H_{15}NO_2)_2.H_2SO_4$, in Alkohol schwer lösliche, gelbliche Wärzchen. Durch Behandeln mit salpetriger Säure wird die Phenyl-p-amidohydrozimmtsäure in die *Phenylhydro-p-cumarsäure*, $(OH)C_6H_4-CH_2-CH(C_6H_5)-COOH$, übergeführt, welche weiſse oder schwach röthlich gefärbte, in Wasser, Petroläther, Benzol und Chloroform wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 179 bis 180° schmelzende Blättchen darstellt und auch bei der Reduction von Phenyl-p-cumarsäure mit 3proc. Natriumamalgam in der Wärme gewonnen wird. *Wt.*

E. Scacchi. Krystallographische Untersuchung einiger Phenylnitrozimmtsäuren $(C_5H_{11}NO_4)$ und ihrer Abkömmlinge [1]). — Verfasser hat die von M. Bakunin [2]) dargestellten *Phenylnitrozimmtsäuren* und ihre Derivate krystallographisch untersucht. Die *Phenyl-o-nitrozimmtsäure*,

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ NO_2-C_6H_4-C-COOH, \end{array}$$

bildet halbdurchsichtige, gelbliche, bei 195 bis 196° schmelzende Krystalle, welche dem triklinen Systeme angehören. Das Axenverhältniſs ist: $a:b:c = 0{,}98013:1:1{,}11193$; die Winkel: $\alpha = 107^0 31'$, $\beta = 111^0 46'$, $\gamma = 91^0 21'$. Beobachtete Formen sind: $a = (100)$; $b = (010)$; $c = (001)$; $m = (110)$; $n = (1\bar{1}0)$; $f = (30\bar{2})$; gemessene Winkel: $a:m = (100):(110) = 39^0 28'$; $a:m = (100):(\bar{1}10) = 47^0 50'$; $a:b = (100):(010) = 81^0 12'$; $b:m = (010):(110) = 41^0 49'$; $b:n = (0\bar{1}0):(1\bar{1}0)$ $51^0 04'$; $b:c = (010):(001) = 70^0 21'$; $b:f = (010):(30\bar{2}) = 93^0 04'$; $a:c = (100):(001) = 66^0 38'$; $c:m = (001):(110) = 61^0 12'$; $c:n = (001):(1\bar{1}0)$ $86^0 29'$; $c:f = (00\bar{1}):(30\bar{2}) = 76^0 33'$; $m:f = (110):(30\dot{2})$

---

[1]) Gazz. chim. ital. 25, I, 310—326. — [2]) Daselbst, S. 137; siehe das vorangehende Referat.

$= 59^0 45'$; $n : f = (1\bar{1}0):(30\bar{2}) = 47^0 49'$. Die Krystalle haben ein rhomboëderähnliches Aussehen. Spaltbarkeit wurde bei ihnen nicht beobachtet. Die *Allophenyl-o-nitrozimmtsäure*,

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ COOH-C-C_6H_4-NO_2, \end{array}$$

erscheint in etwas durchsichtigen, strohgelben, bei 146 bis 147° schmelzenden Krystallen, welche dem monoklinen Systeme angehören. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 0{,}96012 : 1 : 0{,}79905$; der Winkel: $\beta = 70^0 11'$. Beobachtete Formen sind: $a = (100)$; $c = (001)$; $e = (011)$; $m = (110)$; $n = (120)$: gemessene Winkel: $a : m = (100) : (110) = 42^0 09'$; $a : n = (100) : (120) = 61^0 07'$; $m : n = (110) : (120) = 18^0 46'$; $n : n = (120) : (\bar{1}20) = 57^0 56'$; $a : c = (100) : (001) = 70^0 11'$; $a : e = (100) : (011) = 74^0 20'$; $c : m = (001) : (110) = 75^0 25'$; $c : n = (001) : (120) = 80^0 27'$; $c : e = (001) : (011) = 36^0 56'$; $e : n = (011) : (120) = 48^0 41'$; $e : m = (011) : (\bar{1}10) = 78^0 27'$; $e : n = (011) : (120) = 65^0 53'$. Die Krystalle zeigen keine Spaltbarkeit. Die *Phenyl-m-nitrozimmtsäure*, $C_{15}H_{11}NO_4$, stellt durchsichtige, gelbliche, glänzende, bei 181 bis 182° schmelzende Krystalle dar, welche dem triklinen Systeme angehören. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 1{,}11576 : 1 : 1{,}26934$; die Winkel: $\alpha = 94^0 22'$; $\beta = 100^0 44'$; $\gamma = 94^0 05'$. Beobachtete Formen sind: $a = (110)$; $b = (010)$; $c = (001)$; $p = (2\bar{1}0)$; $n = (0\bar{1}2)$; $o = (111)$; $s = (1\bar{1}1)$; $q = \bar{2}\bar{1}2$; gemessene Winkel: $a : b = (100) : (010) = 85^0 00'$; $a : p = (100) : (210) = 29^0 58'$; $b : p = (0\bar{1}0) : (2\bar{1}0) = 64^0 59'$; $a : o = (100) : (111) = 48^0 52'$; $a : c = (100) : (001) = 78^0 44'$; $a : n = (100) : (0\bar{1}2) = 83^0 01'$; $a : q = (100) : (21\bar{2}) = 48^0 18'$; $q : n = (21\bar{2}) : (01\bar{2}) = 48^0 43'$; $a : s = (100) : (111) = 51^0 19'$; $a : r = (100) : (11\bar{1}) = 55^0 23'$; $b : o = (010) : (111) = 48^0 42'$; $o : s = (111) : (1\bar{1}1) = 74^0 05'$; $b : s = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}1) = 57^0 03'$; $b : c = (010) : (001) = 84^0 44'$; $c : n = (001) : (0\bar{1}2) = 33^0 26'$; $b : n = (010) : (01\bar{2}) = 61^0 48'$; $b : r = (010) : (11\bar{1}) = 47^0 16$; $r : q = (11\bar{1}) : (11\bar{2}) = 17^0 49'$; $b : q = (010) : (21\bar{2}) = 65^0 04'$; $c : o = (001) : (111) = 52^0 26'$; $o : r = (111) : (11\bar{1}) = 58^0 41'$; $c : q = (00\bar{1}) : (21\bar{2}) = 61^0 08'$; $c : p = (00\bar{1}) : (2\bar{1}0) = 97^0 17'$; $p : o = (2\bar{1}0) : (111) = 74^0 29'$; $p : s = (2\bar{1}0) : (1\bar{1}1) = 32^0 50'$; $s : n = (1\bar{1}1) : (0\bar{1}2) = 36^0 49'$; $p : n = (2\bar{1}0) : (0\bar{1}2) = 69^0 36'$; $p : q = (2\bar{1}0) : (21\bar{2}) = 66^0 43'$; $p : r = (2\bar{1}0) : (11\bar{1}) = 79^0 51'$; $n : r = (01\bar{2}) : (11\bar{1}) = 45^0 59'$; $o : q = (111) : (21\bar{2}) = 68^0 44'$. Die Krystalle zeigen

keine Spaltbarkeit. Die *Allophenylhydro-p-nitrozimmtsäure*, $C_{15}H_{11}NO_4 . H_2O$, bildet sehr glänzende, durchsichtige, gelbe, bei 95 bis 105° schmelzende Krystalle, welche dem rhombischen Systeme angehören. Das Axenverhältnifs ist: $a : b : c$ = 0,80904 : 1 : 0,74765. Beobachtete Formen sind: a = (100); m = (110); s = (230); n = (120); e = (011); gemessene Winkel: $e : e$ = (011) : $(0\bar{1}1)$ = 73° 34′; $n : n$ = (120) : $(\bar{1}20)$ = 63° 26′; $n : s$ = (120) : (230) = 7° 40′; $m : n$ = (110) : (120) = 19° 01′; $a : n$ = (100) : (120) = 58° 16′; $a : m$ = (100) : (110) = 39° 01′; $n : m$ = (120) : $(1\bar{1}0)$ = 97° 17′; $n : s$ = (120) : $(\bar{2}30)$ = 108° 52′; $e : n$ = (011) : (120) = 59° 21′; $e : m$ = (011) : (110) = 67° 48′. Die Krystalle besitzen keine Spaltbarkeit. Das *phenyl-o-nitrozimmtsaure Natrium*, $C_{15}H_{10}NO_4Na . 5 H_2O$, stellt ziemlich durchsichtige, strohgelbe, an der Luft undurchsichtig werdende Krystalle dar, welche dem triklinen Systeme angehören. Das Axenverhältnifs ist: $a : b : c$ = 0,73105 : 1 : 0,95366; die Winkel α = 93° 07′; β = 93° 48′; γ = 94° 51′; (100) : (110) = 84° 56′; (100) : (001) = 85° 54′; (010) : (001) = 86° 32′. Beobachtete Formen sind: b = (010); c = (001); e = (032); n = (111); o = (331); p = $(1\bar{1}1)$; q = $(3\bar{3}1)$; gemessene Winkel: $b : e$ = (010) : (032) = 33° 51′; $c : e$ = (001) : (032) = 52° 46′; $b : e$ = (010) : (001) = 86° 32′; $b : n$ = (010) : (111) = 56° 18′; $n : p$ = (111) : $(1\bar{1}1)$ = 58° 28′; $b : p$ = $(0\bar{1}0)$: $(1\bar{1}1)$ = 65° 18′; $b : o$ = (010) : (331) = 51° 26′; $o : q$ = (331) : $(3\bar{3}1)$ = 69° 17′; $b : q$ = $(0\bar{1}0)$: $(3\bar{3}1)$ = 59° 13′; $c : n$ = (001) : (111) = 55° 34′; $n : o$ = (111) : (331) = 18° 17′; $c : o$ = (001) : (331) = 74° 05′; $c : p$ = (001) : $(1\bar{1}1)$ = 56° 14′; $p : q$ = $(1\bar{1}1)$: $(3\bar{3}1)$ = 20° 14′; $c : q$ = (001) : $(3\bar{3}1)$ = 76° 25′; $e : p$ = $(0\bar{2}\bar{3})$: $(1\bar{1}1)$ = 88° 34′; $e : q$ = $(0\bar{2}\bar{3})$: $(3\bar{3}1)$ = 74° 07′; $e : n$ = (023) : (111) = 40° 43′; $n : q$ = (111) : $(3\bar{3}1)$ = 67° 40′; $o : p$ = (331) : $(1\bar{1}1)$ = 66° 34′. Eine unvollkommene Spaltbarkeit wurde nach a = (100) beobachtet. Das *allophenyl-m-nitrozimmtsaure Baryum*, $(C_{15}H_{10}NO_4)_2 Ba . 4^1/_2 H_2O$, bildet durchsichtige, citronengelbe, dem triklinen Systeme angehörende Krystalle. Das Axenverhältnifs ist: $a : b : c$ = 0,97165 : 1 : 1,16926; die Winkel α = 94° 55′; β = 101° 23′; γ = 100° 29′; (100) : (010) = 78° 16′; (100) : (001) = 77° 27′; (010) : (001) = 82° 45′. Beobachtete Formen sind: b = (010); c = (001); d = (210); e = $(2\bar{1}0)$; m = (011); n = $(01\bar{1})$; s = $(\bar{2}03)$; p = $(\bar{2}\bar{1}2)$; t = $(\bar{2}\bar{1}4)$; gemessene Winkel: $m : n$ = (011) : $(01\bar{1})$ = 81° 08′; $c : m$ = (001) : (011) = 45° 10′; $b : m$ = (010) : (011) = 37° 32′; $c : n$ = (001) : $(0\bar{1}1)$ = 53° 39′; $b : n$ = (010) : $(01\bar{1})$

$= 43^0 45'$; $c:d = (001):(210) = 76^0 28'$; $d:p = (210):(21\bar{2})$ $= 38^0 56'$; $p:t = (21\bar{2}):(21\bar{4}) = 24^0 32'$; $d:t = (210):(21\bar{4})$ $= 63^0 31'$; $c:t = (00\bar{1}):(2\bar{1}\bar{4}) = 40^0 02'$; $c:s = (00\bar{1}):(20\bar{3})$ $= 43^0 27'$; $c:e = (001):(2\bar{1}0) = 81^0 16'$; $b:d = (010):(210)$ $= 54^0 53'$; $d:e = (210):(2\bar{1}0) = 51^0 14'$; $b:e = (0\bar{1}0):(2\bar{1}0)$ $= 73^0 44'$; $m:e = (011):(2\bar{1}0) = 95^0 55'$; $m:d = (011):(210)$ $= 56^0 14'$; $m:p = (011):(21\bar{2}) = 86^0 44'$; $m:s = (0\bar{1}\bar{1}):(20\bar{3})$ $= 64^0 56'$; $s:p = (20\bar{3}):(21\bar{2}) = 28^0 20'$; $m:t = (0\bar{1}\bar{1}):(21\bar{4})$ $= 73^0 47'$; $n:s = (01\bar{1}):(20\bar{3}) = 57^0 54'$; $s:t = (20\bar{3}):(21\bar{4})$ $= 16^0 20'$; $n:t = (01\bar{1}):(21\bar{4}) = 41^0 44'$; $n:e = (01\bar{1}):(2\bar{1}0)$ $= 70^0 42'$; $e:p = (2\bar{1}0):(21\bar{2}) = 61^0 10'$; $p:n = (21\bar{2}):(01\bar{1})$ $= 48^0 11'$; $n:d = (0\bar{1}1):(210) = 107^0 45'$; $e:s = (2\bar{1}0):(20\bar{3})$ $= 60^0 49'$; $e:t = (2\bar{1}0):(21\bar{4}) = 74^0 03'$; $d:s = (210):(20\bar{3})$ $= 63^0 52'$. Die Krystalle zeigen keine Spaltbarkeit. Das ***phenyl-p-nitrozimmtsaure Baryum***, $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba . H_2O$, erscheint in hell strohgelben, durchsichtigen Krystallen, welche dem monoklinen Systeme angehören. Das Axenverhältniſs ist $a:b:c = 0{,}88962:1:0{,}83436$; der Winkel $\beta = 89^0 19'$. Beobachtete Formen sind: $b = (010)$; $m = (110)$; $s = (310)$; $n = (313)$; gemessene Winkel: $b:m = (010):(110) = 48^0 29'$; $m:m = (110):(1\bar{1}0) = 83^0 08'$; $b:n = (010):(313) = 79^0 06'$; $n:n = (313):(3\bar{1}3) = 21^0 46^0$; $m:n = (110):(313) = 49^0 01'$; $m:n = (110):(3\bar{1}3) = 66^0 03'$; $m:s = (110):(310) = 25^0 04'$; $m:s = (110):(3\bar{1}0) = 57^0 52'$. Spaltbarkeit wurde an den Krystallen nicht beobachtet. Der *Phenyl-o-nitrozimmtsäure-Methyläther*, $C_{15}H_{10}NO_4{-}CH_3$, bildet strohgelbe, durchsichtige, bei 75 bis 76⁰ schmelzende Krystalle, welche dem rhombischen Systeme angehören. Das Axenverhältniſs ist $a:b:c = 0{,}71023:1:0{,}89131$. Beobachtete Formen sind: $a = (100)$; $c = (001)$; $s = (101)$; $d = (012)$; $m = (110)$; gemessene Winkel: $a:m = (100):(110) = 35^0 23^1/_2{}'$; $m:m = (110):(1\bar{1}0) = 70^0 46'$; $a:s = (100):(101) = 38^0 27'$; $c:s = (001):(101) = 51^0 32'$; $c:m = (001):(110) = 90^0 06'$; $c:d = (001):(012) = 24^0 12'$; $d:d = (012):(01\bar{2}) = 131^0 50'$; $d:m = (012):(110) = 76^0 22'$; $m:s = (110):(101) = 50^0 20'$. Die Krystalle zeigen keine Spaltbarkeit. Der *Phenyl-m-nitrozimmtsäure-Methyläther*, $C_{15}H_{10}NO_4$ $-CH_3$, erscheint in durchsichtigen, etwas gelblichen, bei 78 bis 79⁰ schmelzenden Krystallen, welche dem monoklinen Systeme angehören. Das Axenverhältniſs ist $a:b:c = 0{,}51957:1:0{,}68334$; der Winkel $\beta = 71^0 26'$. Beobachtete Formen sind: $m = (011)$; $e = (101)$; $f = (10\bar{1})$; $s = (120)$; $o = (111)$; $p = (11\bar{1})$; ge-

messene Winkel: $e:f = (101):(10\bar{1}) = 73^{0}32'$; $m:m = (011):(0\bar{1}1) = 65^{0}52'$; $f:m = (10\bar{1}):(01\bar{1}) = 69^{0}11'$; $m:s = (011):(120) = 55^{0}03'$; $o:e = (111):(101) = 18^{0}49'$; $o:o = (111):(11\bar{1}) = 37^{0}42'$; $o:m = (111):(011) = 39^{0}23'$; $o:m = (111):(0\bar{1}1) = 65^{0}08$; $p:s = (11\bar{1}):(120) = 40^{0}05'$; $p:f = (11\bar{1}):(10\bar{1}) = 25^{0}14'$; $p:p = (111):(1\bar{1}\bar{1}) = 50^{0}26'$; $m:p = (01\bar{1}):(11\bar{1}) = 55^{0}28'$; $m:p = (011):(11\bar{1}) = 95^{0}06'$; $o:p = (111):(0\bar{1}\bar{1}) = 67^{0}46'$; $o:p = (111):(0\bar{1}\bar{1}) = 84^{0}07'$; $o:f = (111):(101) = 74^{0}36'$; $e:p = (101):(11\bar{1}) = 75^{0}15'$; $e:m = (120):(01\bar{1}) = 78^{0}54'$. Die Krystalle zeigen keine Spaltbarkeit. Der *Phenyl-p-nitrozimmtsäure-Methyläther*, $C_{15}H_{10}NO_4$–CH_3, bildet durchsichtige, gelbliche, bei 141 bis 142° schmelzende Krystalle, welche dem monoklinen Systeme angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}92914:1:0{,}70014$; der Winkel $\beta = 73^{0}32'$. Beobachtete Formen sind: $a = (100)$; $b = (010)$; $n = (120)$; $o = (112)$; $p = (012)$; gemessene Winkel: $n:n = (120):(1\bar{2}0) = 121^{0}24'$; $b:n = (010):(120) = 29^{0}18'$; $a:n = (100):(120) = 60^{0}53'$; $o:o = (112):(1\bar{1}2) = 32^{0}10'$; $b:o = (010):(012) = 73^{0}55'$; $p:p = (012):(01\bar{2}) = 37^{0}12'$; $b:p = (010):(012) = 71^{0}26'$; $n:o = (120):(112) = 59^{0}27'$; $o:p = (112):(012) = 17^{0}44'$; $o:p = (112):(0\bar{1}2) = 39^{0}00'$; $n:p = (\bar{1}20):(012) = 81^{0}26'$; $n:p = (120):(012) = 66^{0}07'$; $n:o = (\bar{1}20):(112) = 91^{0}46'$. Die Krystalle zeigen keine Spaltbarkeit. Die weiteren von M. Bakunin dargestellten Verbindungen konnten nicht in mefsbaren Krystallen erhalten werden. Von denselben bildet die *Allophenyl-m-nitrozimmtsäure* weifse, seideglänzende Nädelchen, die *Phenyl-p-nitrozimmtsäure* strohgelbe Nädelchen, die wasserfreie *Allophenyl-p-nitrozimmtsäure* ein kanariengelbes Pulver, das *phenyl-m-nitrozimmtsaure Natrium*, $C_{15}H_{10}NO_4Na \cdot 6\,H_2O$, aus weifsen, seideglänzenden Nädelchen bestehende Schüppchen, das *phenyl-p-nitrozimmtsaure Natrium*, $C_{15}H_{10}NO_4 \cdot 4\,H_2O$, aus gelblichen Nädelchen bestehende Schüppchen; das *phenyl-o-nitrozimmtsaure Baryum*, $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba \cdot 5\,H_2O$, zu Rossetten gruppirte, strohgelbe, seideglänzende Nädelchen, das *phenyl-o-nitrozimmtsaure Baryum*, $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba \cdot 8\,H_2O$, durchsichtige, kanariengelbe Nädelchen; das *phenyl-m-nitrozimmtsaure Baryum*, $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba \cdot 2\,H_2O$, äufserst feine, strohgelbe Nädelchen, das *allophenyl-p-nitrozimmtsaure Baryum*, $(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba \cdot 3\,H_2O$, gelbe, seideglänzende Nädelchen. *Wt.*

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

A. Einhorn und J. S. Lumsden. Ueber die Reduction der Phenolcarbonsäuren. Erste Abhandlung [1]). — Bei dem Studium der Reduction der Phenolcarbonsäuren fanden die Verfasser, dafs die Natur der bei diesen Reductionen entstehenden Säuren abhängig ist von der Constitution der angewandten Phenolcarbonsäure. Nach den Erfahrungen der Verfasser gehen die m-Phenolcarbonsäuren bei der Reduction fast ausnahmslos in m-Oxyhexamethylencarbonsäuren über, während die meisten o-Phenolcarbonsäuren dabei der Pimelinsäurereihe angehörende zweibasische Säuren liefern. Im Nachstehenden soll zunächst über die bei der Reduction der Salicylsäure, der Guajacolcarbonsäure und der β-Naphtolcarbonsäuren erhaltenen Resultate berichtet werden. Bei der Reduction der *Salicylsäure* entsteht, wie schon Einhorn und Willstätter [2]) fanden, *Pimelinsäure.* Die Reduction geschieht am besten in der Weise, dafs man 10 g Natrium und 50 g Amylalkohol zum Sieden erhitzt und, nachdem ein Theil des Metalls in Lösung gegangen ist, zu der stets im Sieden erhaltenen Flüssigkeit eine Lösung von 5 g Salicylsäure in 100 g Amylalkohol langsam zutropfen läfst. Wenn das Natrium beinahe verbraucht ist, giebt man nach und nach noch weitere 7 bis 10 g Natrium portionsweise derart hinzu, dafs ein neues Stück Metall erst eingetragen wird, wenn das vorhergehende beinahe aufgelöst ist. Es ist zweckmäfsig, die Temperatur der Reactionsmasse nicht über 165 bis 170° steigen zu lassen und zu verhindern, dafs sich aus der Flüssigkeit Natriumamylat abscheidet, welche Bedingungen nöthigenfalls durch Zusatz von etwas Amylalkohol leicht einzuhalten sind. Nach beendeter Reaction wird die Flüssigkeit auf ca. 100° abgekühlt und mit nicht zu wenig Wasser durchgeschüttelt. Die vom Amylalkohol getrennte, alkalische, wässerige Flüssigkeit wird zur Entfernung von gelöstem Amylalkohol auf dem Wasserbade eingeengt und dann mit Salzsäure angesäuert, wobei sich ein braunes Oel abscheidet. Die wässerige, saure Flüssigkeit wird mit Aether extrahirt, danach stark eingedampft und nochmals mit Aether extrahirt. Die vereinigten Aetherextracte hinterlassen nach dem Verdunsten des Aethers einen festen, krystallinischen Rückstand, der mit einem Oel durchtränkt ist. Dieses Rohproduct wird mit Wasser erwärmt, wobei sich die

---

[1]) Ann. Chem. 286, 257—277. — [2]) Ber. 26, 2913; 27, 331; JB. f. 1893, S. 1312; f. 1894, S. 1517 f.

Krystalle lösen, während das Oel zurückbleibt. Nach Entfernung des abgeschiedenen Oels scheidet sich beim Erkalten der wässerigen Lösung etwa vorhandene Salicylsäure aus, die abfiltrirt wird. Aus dem genügend concentrirten Filtrate krystallisirt dann endlich die *Pimelinsäure* aus. Zur Entfernung von noch etwas beigemengter Salicylsäure löst man die rohe Pimelinsäure in Soda und fügt in der Kälte Kaliumpermanganatlösung hinzu, welche die Salicylsäure zerstört. Hält sich die rothe Kaliumpermanganatfärbung eine Viertelstunde lang, so entfärbt man mit schwefliger Säure, säuert mit Salzsäure an und isolirt nun wieder die gereinigte Pimelinsäure. Anderenfalls kann man die Reinigung auch vermittelst der Ester bewerkstelligen. Zu dem Zwecke esterificirt man die rohe Pimelinsäure nach dem Verfahren von Perkin[1]) und trennt den beigemengten Salicylsäureester von dem Pimelinsäureester durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge. Der Pimelinsäureester wird dann mit alkoholischem Kali verseift, und man erhält dann die reine *Pimelinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in rhombischen, bei 105° schmelzenden Prismen. Es ist nicht rathsam, die Reduction der Salicylsäure in gröfseren Mengen als 5 g vorzunehmen, da sonst die Ausbeute an Pimelinsäure beträchtlich sinkt. Das bei der Reduction der Salicylsäure neben der Pimelinsäure entstehende sauer reagirende Oel scheint zum Theil aus Valeriansäure, die durch Oxydation des Amylalkohols gebildet wird, und aus mindestens noch zwei anderen Säuren zu bestehen, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Was nun den Mechanismus der Reaction anlangt, welche unter Aufspaltung des Benzolrings von der Salicylsäure zur Pimelinsäure führt, so liefs sich annehmen, dafs sich dabei in der ersten Phase der Reaction Tetrahydrosalicylsäure bilde, aus welcher unter Aufnahme der Elemente des Wassers direct Pimelinsäure entstehen konnte. War diese Annahme richtig, so mufste aus der *Aethylsalicylsäure* dieselbe Menge Pimelinsäure erhalten werden, wie aus der Salicylsäure selbst, was aber nicht der Fall ist. Das hauptsächlichste Reductionsproduct der *Aethylsalicylsäure*, sowie auch ihres *Aethyläthers* ist *Hexahydrobenzoësäure*, neben welcher nur eine verhältnifsmäfsig geringe Menge Pimelinsäure entsteht. Diese kleine Menge Pimelinsäure entsteht wohl aus der im heifsen alkalischen Reductionsmedium aus der Aethylsalicylsäure durch Abspaltung der Aethylgruppe regenerirten Salicylsäure, während die Bildung der Hexahydro-

[1]) Chem. Soc. J. 59, 826; JB. f. 1891, S. 1780 ff.

benzoësäure ihre Ursache in dem Umstande finden dürfte, dafs sich die tetrahydrirte Aethylsalicylsäure nicht tautomer umlagern kann und direct weiter reducirt wird. Bei der Bildung der Pimelinsäure bei der Reduction der Salicylsäure ist daher wohl eher anzunehmen, dafs sich die in erster Phase bildende Tetrahydrosalicylsäure zunächst in ihre tautomere Form die *o-Ketohexamethylencarbonsäure* umlagert und dafs erst diese Säure, welche der Acetessigsäure nahe steht, der Säurespaltung der letzteren entsprechend, hydrolytisch gesprengt wird. Diese Annahme findet ihre Bestätigung darin, dafs es gelingt, den von W. Dieckmann[1]) durch Einwirkung von Natrium auf mit Alkohol angefeuchteten Pimelinsäureäther bei 120 bis 140° dargestellten o-Ketohexamethylencarbonsäureester durch Behandeln mit Natrium in amylalkoholischer Lösung in der Wärme wieder in Pimelinsäure zurückzuverwandeln. Auch erscheint es hiernach plausibel, dafs bei der Reduction der Salicylsäure aus zuvor gebildeter o-Ketohexamethylencarbonsäure Hexahydrobenzoësäure in der Weise entstehen konnte, dafs der nascirende Wasserstoff bei einer Temperatur, bei welcher die Aufspaltung der Ketonsäure noch nicht erfolgt ist, zur Einwirkung gelangt. Dafs die Temperatur, bei welcher sich die o-Ketohexamethylencarbonsäure im alkalischen Medium bildet, und diejenige, bei welcher sie in Pimelinsäure gespalten wird, sehr nahe bei einander liegen müssen, ist nach dem Vorhergehenden selbstverständlich. — Bei der von A. Meyenberg ausgeführten Reduction der *Guajacolcarbonsäure* (5 g) mit Natrium (35 g) in amylalkoholischer Lösung (450 ccm) bei ca. 170° wurde als Product ebenfalls *Pimelinsäure* erhalten. Bei der Reduction wird also auch die Guajacolcarbonsäure in eine zweibasische Säure übergeführt, und zugleich die in m-Stellung befindliche Oxymethylgruppe abgespalten. — Schliefslich wurde noch das Verhalten der Naphtolcarbonsäuren bei der Reduction untersucht, wobei es sich ergab, dafs, während die α-Naphtolcarbonsäure der reducirenden Wirkung des Natriums in siedender amylalkoholischer Lösung bisher hartnäckig Widerstand geleistet hat, die beiden β-Naphtolcarbonsäuren sich dabei leicht in ein und dieselbe Säure, die *Phenylenessigpropionsäure* überführen liefsen. Läfst man eine Lösung der bei 216° schmelzenden *β-Oxy-β-naphtoësäure* (10 g) in Amylalkohol (250 g) langsam in siedenden Amylalkohol (50 g), in welchen man vorher Natrium (10 g) eingetragen hat, eintropfen, giebt nach und nach noch 60 g Natrium und den

[1]) Ber. 27, 102, 2475; JB. f. 1894, S. 940 f. u. 1518 f.

nöthigen Amylalkohol hinzu, wobei die Temperatur auf ca. 160 bis 165° gehalten wird, so erhält man als Reductionsproduct *Phenylenessigpropionsäure*, $C_{11}H_{16}O_4$, welche aus Wasser in farblosen, büschelförmig angeordneten, bei 139° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen, hexagonalen Prismen krystallisirt. Bei der Reduction dieser β-Naphtolcarbonsäure wird als Zwischenproduct wahrscheinlich eine im substituirten Kern in p-Stellung dihydrirte Säure gebildet, die sich, den analogen Verhältnissen in der Salicylsäurereihe entsprechend, wohl in die tautomere Form einer *β-Ketotetrahydronaphtalin-β-carbonsäure* umlagert, bevor sie zur Phenylenessigpropionsäure aufgespalten wird. Die bei 156° schmelzende *β-Oxy-α-naphtoësäure*, welche schon beim Kochen mit Wasser Kohlensäure abspaltet und β-Naphtol liefert, giebt bei der Reduction mit Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung in der Hauptsache die Reductionsproducte des β-Naphtols, nämlich ac.- und ar.-Tetrahydro-β-naphtol, und daneben nur Spuren von Phenylenessigpropionsäure. Es gelingt aber, aus der β-Oxy-α-naphtoësäure wenigstens die Hälfte ca. ihres Gewichtes an Phenylenessigpropionsäure zu erhalten, wenn man die Reduction in folgender Weise in äthylalkoholischer Lösung vornimmt. In die Lösung von 5 g β-Oxy-α-naphtoësäure in 100 g absolutem Alkohol trägt man bei gewöhnlicher Temperatur 10 g Natrium ein, giebt, wenn nach etwa 20 Minuten das Metall gelöst ist, weitere 5 g Natrium hinzu, erwärmt nun die Flüssigkeit langsam bis auf 105°, aber nicht höher, und beendet die Reduction schliefslich, indem man noch 10 g Natrium und etwa 100 g Alkohol zu der Masse hinzugiebt. Die heifse alkoholische Lösung wird dann mit Wasser versetzt und im Dampfstrom destillirt, wobei aufser dem Alkohol auch ein Oel übergeht. Nachdem aus dem Destillat der Alkohol abdestillirt ist, wird die das Oel enthaltende, wässerige Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt und das Oel nun mit Aether extrahirt, welches als das ac.-Tetrahydro-β-naphtol identificirt wurde. Säuert man nun die von diesem befreite alkalische Reactionsflüssigkeit an und fügt Soda im Ueberschufs hinzu, so wird durch Aether jetzt aus der Flüssigkeit ein Oel extrahirt, welches sich als ein Gemenge von β-Naphtol und dem ar.-Tetrahydro-β-naphtol erwies. Die so von dem β-Naphtol und dessen Reductionsproducten befreite Reactionsflüssigkeit liefert beim Ansäuern mit Salzsäure die Phenylenessigpropionsäure. Bei der Reduction der β-Oxy-α-naphtoësäure entsteht aus einem Theil derselben in der ersten Reactionsphase demnach ebenfalls wohl eine Dihydrosäure, welche sich voraus-

sichtlich auch in die entsprechende tautomere Ketoverbindung umlagert, bevor die Aufspaltung zu Phenylenessigpropionsäure erfolgt; ein anderer Theil der β-Oxy-α-naphtoësäure hingegen giebt bei dem Procefs Kohlensäure ab unter Bildung von β-Naphtol, welches unter den obwaltenden Umständen dann leicht in ac.- und ar.-Tetrahydronaphtol übergeht. Zur näheren Charakterisirung der Phenylenessigpropionsäure, $C_6H_4(-CH_2COOH, -CH_2CH_2COOH)$, werden noch folgende Verbindungen derselben dargestellt. Das *Calciumsalz*, $C_{11}H_{10}O_4Ca$, krystallisirt aus Wasser, worin es schwer löslich ist, in farblosen, viereckigen Prismen. Das *Baryumsalz*, $C_{11}H_{10}O_4Ba$, stellt ein mikrokrystallinisches Pulver dar. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$, erscheint als amorpher, weifser, im trockenen Zustande sich nur langsam am Licht schwärzender Niederschlag. Das *Kupfersalz*, $C_{11}H_{10}O_4Cu$, wird als hellgrüner, amorpher Niederschlag erhalten. Der *Diäthyläther*, $C_{15}H_{20}O_4$, bildet ein unter 40 mm Druck bei 210 bis 212° siedendes, dickes, farbloses, angenehm riechendes Oel. Die durch Eintragen der berechneten Menge Salpeter in die durch eine Kältemischung stark abgekühlte Lösung der Phenylenessigpropionsäure in concentrirter Schwefelsäure gewonnene *Nitrophenylessigpropionsäure*, $C_6H_3(-NO_2, -CH_2COOH, -CH_2CH_2COOH)$, krystallisirt aus Wasser in feinen, glänzenden, farblosen, bei 172° schmelzenden, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leichter, in Alkohol und Aether leicht löslichen Blättchen. Ihr *Calciumsalz*, $C_{11}H_9O_6NCa$, stellt ein schwer lösliches, amorphes Pulver dar. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_9O_6NAg_2$, bildet weifse, beim unvorsichtigen Erhitzen leicht verpuffende Schuppen. Das schon von Bamberger und Lodter[1]) aus dem p-Dihydronaphtalin gewonnene und von Bamberger und Vofs[2]) näher untersuchte *β-Ketotetrahydronaphtalin* entsteht mit grofser Leichtigkeit bei der trockenen Destillation des phenylenessigpropionsauren Calciums. Es bildet ein unter 40 mm Druck bei 140 bis 145° siedendes, farbloses, stark lichtbrechendes Oel. Das *Phenylhydrazon* desselben krystallisirt aus Alkohol in atlasglänzenden, bei 107° schmelzenden Schüppchen und das *Aldoxim* in schönen, seideglänzenden, bei 88° schmelzenden Nadeln. Durch langsames Eintropfen in kochende verdünnte Schwefelsäure wird in ähnlicher Weise, wie J. Wislicenus[3]) aus einer Reihe cyklischer Ketone die entsprechenden Dicarbonsäuren erhalten hat, das β-Ketotetrahydronaphtalin in die von v. Baeyer und

[1]) Ber. 26, 1833; JB. f. 1893, S. 1037 ff. — [2]) Ber. 27, 1547; JB. f. 1894, S. 1636. — [3]) Ann. Chem. 275, 309; JB. f. 1893, S. 829; vgl. auch v. Baeyer, Ann. Chem. 278, 102; JB. f. 1894, S. 1252 f.

Pape[1]) aus o-Xylylendicyanid dargestellte *Phenylendiessigsäure* übergeführt, welche aus einem Gemisch von Aether und Ligroin in langen, büschelförmig gruppirten, bei 149,5° schmelzenden Nadeln krystallisirt. *Wt.*

Alfred Einhorn in München. Verfahren zur Darstellung hexahydrirter m-Oxycarbonsäuren der Benzolreihe. D. R.-P. Nr. 81443[2]). — m-Oxysäuren der Benzolreihe werden durch metallisches Natrium in alkoholischer Lösung in die entsprechenden Hexahydroderivate übergeführt. Es wurden dargestellt: *Hexahydro-m-Oxybenzoësäure* (schmilzt bei 132°), *Hexahydro-m-Oxy-p-toluylsäure* (der *Methyläther* siedet unter 8 mm Druck bei 158 bis 166°), *Hexahydromonomethyl-sym-dioxybenzoësäure* (Oel), und *Hexahydro-sym-dimethoxybenzoësäure* (Oel). Die Präparate finden Verwendung zu pharmaceutischen Zwecken. *Smdt.*

Leonhard Lederer in München. Verfahren zur Darstellung aromatischer Oxycarbonsäuren. D. R.-P. Nr. 80747[3]). — Phenole werden durch Chloressigsäure in die entsprechenden Phenoxacetsäuren übergeführt; diese liefern beim Schmelzen mit Aetzalkali Oxycarbonsäuren, indem das Alkali unter gleichzeitiger Oxydation der Seitenketten den Glycolrest $-CH_2.COOH$ abspaltet. o-Kresoxacetsäure liefert z. B. beim Verschmelzen mit 3 Thln. Aetznatron bei 260 bis 270° Salicylsäure. Da die Phenoxacetsäuren und ihre Salze verschieden löslich sind, lassen sich auch Phenole dadurch trennen. *Smdt.*

S. Marasse in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure. D. R.-P. Nr. 78708[4]). Zusatz zum Patent Nr. 73279[5]). — Der Ueberschufs an Pottasche wird von 10 Thln. auf 3 Thle. für 1 Thl. Phenol vermindert, bezw. nur so grofs genommen, dafs das Gemisch in der Wärme nicht völlig zusammenschmilzt. Ein leichtes Zusammenbacken beeinträchtigt die Reaction nicht. Verringert man den Ueberschufs an Pottasche noch weiter, so schmilzt die Masse wieder fester zusammen, und dem entsprechend wird die Ausbeute an Salicylsäure immer kleiner. *Smdt.*

A. Schneegans. Ueber die Salicylsäure in Radix Senegae[6]) und über Salicylsäure-Methyläther und Salicylsäure in der Wurzel von Polygala virginiana[7]). — Verfasser fand, dafs die getrocknete Senegawurzel ca. 0,06 Proc. *Salicylsäure* in freiem Zustande neben

[1]) Ber. 17, 447; JB. f. 1884, S. 534. — [2]) Patentbl. 16, 480. — [3]) Daselbst, S. 376. — [4]) Daselbst, S. 3. — [5]) Daselbst 15, 215; JB. f. 1894, S. 1519. — [6]) J. Pharm. Elsafs-Lothr. 1895, Nr. 6; Pharm. Zeitg. 40, 496; Chem. Centr. 66, II, 500. — [7]) J. Pharm. Elsafs-Lothr. 1895, S. 167; J. Pharm. Chim. [6] 2, 452—453.

0,01 Proc. *Salicylsäure-Methyläther* enthält. Zum Nachweise der freien Salicylsäure neben dem Methyläther wird die getrocknete und gepulverte Wurzel (5 bis 10 g) mit Aether extrahirt, der Aetherextract verdunstet, und der Rückstand mit lauwarmem Wasser (5 ccm) durchgeschüttelt. Das wässerige Filtrat giebt mit Eisenchlorid eine violette, beim Schütteln mit Aether nicht verschwindende Färbung. Der Salicylsäure-Methyläther findet sich nach Ansicht des Verfassers in der Polygala nicht in analoger Form, wie im Gaultheriaöl, welches allgemein als eine glycosidische Verbindung aufgefafst wird. *Wt.*

Julius Athenstädt in Bremen. Verfahren zur Darstellung von Aluminiumkaliumsalicylat. D. R.-P. Nr. 78903[1]). — Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Kaliumacetat auf Aluminiumsalicylat in der Wärme; sie soll als Arzneimittel dienen. *Smdt.*

F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichem Aluminium-Ammoniumsalicylat. D. R.-P. Nr. 81819[2]). — Das Präparat wird nach dem im Patent Nr. 78903[3]) angegebenen Verfahren dargestellt, indem an Stelle der dort genannten Kaliumacetatlösungen Ammoniumacetatlösungen verwendet werden. *Smdt.*

D. B. Dott. Wismuthoxysalicylat[4]). — Verfasser wies darauf hin, dafs das *Wismuthoxysalicylat*, welches die Formel $BiC_7H_5O_3(OH)_2$ oder $BiO{-}C_7H_5O_3 . H_2O$ besitzt, ebenso wie die meisten basischen Wismuthsalze nicht vollkommen weifs, sondern merklich grau gefärbt ist, und dafs die von Causse[5]) angegebene, sowie auch die meisten anderen Methoden zur Darstellung dieses basischen Salzes kein reines Product liefern, woraus sich die Nothwendigkeit ergiebt, das Salz auf seine Reinheit zu prüfen. Als genügend rein ist das Salz anzusehen, wenn es sich nur spurenweise in Aether löst, kein Wismuthchlorid und Wismuthnitrat enthält und bei seiner vollständigen Verbrennung 61,31 Proc. oder wenigstens annähernd so viel Wismuthoxyd hinterläfst. *Wt.*

F. Thabuis. Untersuchungen über die Wismuthsalicylate[6]). — Verfasser schlofs aus seinen Untersuchungen über die *Wismuthsalicylate*, dafs dieselben unbeständige, in ihrer Zusammensetzung veränderliche und folglich in ihrer therapeutischen Wirkung unsichere Verbindungen sind. Sie werden nicht allein durch Alkohol, Glycerin, Zuckerwasser u. s. w. und Säuren, sondern auch

[1]) Patentbl. 16, 111. — [2]) Daselbst, S. 553. — [3]) Daselbst, S. 111. — [4]) Pharm. J. Trans. 54, 582. — [5]) Compt. rend. 113, 547; JB. f. 1891, S. 571 f. — [6]) Monit. scientif. [4] 9, I, 16—29.

durch Alkalien schon in der Kälte und durch Magnesiumcarbonat zersetzt, und sind demnach keine Salze im engeren Sinne, sondern nur molekulare Verbindungen des Wismuthoxyds mit Salicylsäure, was schon daraus hervorgeht, dafs sie die Salicylsäure sehr leicht wieder abgeben. Diese Salicylsäureabgabe erfolgt im Verhältnifs der Löslichkeit der Salicylsäure in dem angewandten Lösungsmittel. In Folge dieser andauernden und mit dem Auswaschen der Verbindungen fortschreitenden Zersetzung sind die käuflichen Wismuthsalicylate nichts Anderes als Gemische von Wismuthsubnitrat und Salicylsäure. Wird nun das Wismuthsalicylat unter solchen Verhältnissen in den Organismus gebracht, so zersetzt es sich sofort, entweder durch die Säuren des Magens, wodurch unlösliche Salicylsäure frei wird, oder durch den alkalischen Pankreassaft des Darmes, wobei es in Wismuthoxyd und Natriumsalicylat zerfällt, welches letztere absolut keine antiseptische Wirkung besitzt. Wegen dieser Veränderlichkeit in seiner Zusammensetzung, ferner wegen der Unreinigkeiten, die es enthalten kann, und wegen seiner ungewissen arzneilichen Wirkung sollte nach Ansicht des Verfassers das Wismuthsalicylat gänzlich aus dem Arzneischatz gestrichen werden, und an seiner Stelle wieder das in seinen Wirkungen sichere Wismuthsubnitrat, oder besser noch das frisch bereitete Wismuthoxydhydrat als Paste zur Verwendung kommen. *Wt.*

Karl Fr. Töllner in Bremen. Verfahren zur Darstellung eines Doppelsalzes aus milchsaurem und salicylsaurem Natrium. D. R.-P. Nr. 84378[1]). — Eine Lösung von milchsaurem und salicylsaurem Natrium wird eingedampft; es soll ein Doppelsalz aus 2 Mol. salicylsaurem und 1 Mol. milchsaurem Natrium entstehen, welches in Nädelchen krystallisirt und nicht hygroskopisch ist. *Smdt.*

T. Thayer. Künstliches Wintergrünöl[2]). — Verfasser stellte den *Salicylsäure-Methyläther* (Wintergrünöl) dar durch Einleiten von Salzsäuregas in eine zum Sieden erhitzte, gesättigte Lösung von Salicylsäure in Methylalkohol (690,85 g) bis zur Sättigung, Zersetzen von Salicylsäure (10 g), wieder Sättigen mit Salzsäuregas und Fortfahren in dieser Weise, bis im Ganzen 505,47 g Salicylsäure eingetragen waren. Zum Schlufs wurde noch zwei Stunden lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet, von den beiden gebildeten Schichten die untere mit Wasser gewaschen, und der

[1]) Patentbl. **16**, 896. — [2]) Amer. J. of Pharm. 1895, S. 244; Pharm. Centr.-H. **36**, 490; Chem. Centr. **66**, II, 605.

so abgeschiedene Salicylsäure-Methyläther durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet. *Wt.*

W. Kollo. Salythymol oder salicylsaurer Thymolester [1]). — Verfasser stellte den *salicylsauren Thymolester*, *das Salythymol*, $C_6H_4(OH)COOC_{10}H_{13}O$ nach der Gleichung: $2\,C_6H_4(OH)COONa + 2\,C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)ONa + POCl_3 = 3\,NaCl + PO_3Na + 2\,C_6H_4(OH)COOC_{10}H_{13}O$, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch von salicylsaurem Natrium und Thymolnatrium, Behandeln des erhaltenen Products mit Wasser und Umkrystallisiren des so gewonnenen Salythymols aus Alkohol dar. Das so erhaltene *Salythymol* bildet ein weifses, krystallinisches, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliches Pulver mit schwach süfslichem Geschmack. *Wt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Salicylsäurelactylamidophenylester. D. R.-P. Nr. 82653 [2]). — Durch Behandeln des Amidosalols mit Milchsäure, Milchsäureanhydrid, Milchsäureester oder durch Behandlung eines Salzes des Amidosalols mit Lactamid wird der Lactylrest in das Amidosalol eingeführt. Der *Salicylsäurelactylamidophenylester* bildet, aus Alkohol krystallisirt, weifse Blättchen, die bei 268° schmelzen. *Smdt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Amidophenolcarbonsäureestern durch elektrolytische Reduction von Nitrocarbonsäureestern der Benzolreihe. D. R.-P. Nr. 79865 [3]). — Die im Patent Nr. 77806 [4]) genannten Nitrocarbonsäuren liefern, in Form ihrer Ester der elektrolytischen Reduction unterworfen, glatt Ester der Amidophenolcarbonsäuren. Die Sulfate derselben scheiden sich entweder direct oder auf Zusatz von Wasser bezw. nach dem Sättigen der Lösung mit kohlensauren Alkalien ab. Die bisher dargestellten Ester reduciren ammoniakalische Silberlösung und geben mit Eisenchlorid violettrothe Färbungen. Sie krystallisiren theils mit, theils ohne Wasser oder sind flüssig. *Smdt.*

A. Bistrzycki und J. Flatau. Ueber die Condensation von Mandelsäure mit Phenolen [5]). — Die Verfasser erhielten beim Erhitzen eines Gemisches von Mandelsäure (5 Thle.) und Phenol im Ueberschufs (7 Thle.) mit 73 proc. Schwefelsäure (20 Thle.) neben einem noch nicht weiter untersuchten öligen Körper *Oxydiphenylessigsäurelacton*, $(C_6H_5-, C_6H_4-)CH-COO$, welches aus Alkohol in

[1]) Pharm. Post 28, 77; Chem. Centr. 66, I, 801. — [2]) Patentbl. 16, 723. — [3]) Daselbst, S. 257. — [4]) Daselbst 15, 934. — [5]) Ber. 28, 989—991

zugespitzten Prismen krystallisirt, bei 113 bis 114° schmilzt, unter geringer Zersetzung bei 337° siedet und in Chloroform und Benzol schon in der Kälte, in Alkohol und Eisessig in der Hitze leicht löslich ist. Beim längeren Kochen des Lactons mit Sodalösung und Zersetzen des gebildeten Natriumsalzes mit Salzsäure erhält man die *Oxydiphenylessigsäure*, $[C_6H_5-, C_6H_4(OH)-]CHCOOH$, welche aus Benzol in vierseitigen, zu sternförmigen Aggregaten vereinigten, nach vorhergehendem Erweichen bei 85 bis 87° schmelzenden Täfelchen krystallisirt. Das *Silbersalz*, $C_{14}H_{11}O_3Ag$, wird als weifser Niederschlag gewonnen. Das in analoger Weise durch Erhitzen von Mandelsäure und p-Kresol mit 73 proc. Schwefelsäure dargestellte *Phenyl-p-kresylessigsäurelacton*, $(C_6H_5-, C_6H_3-CH_3-)CH-COO$, bildet dünne, bei 106° schmelzende Prismen, und die aus demselben erhaltene *Phenyl-p-kresylessigsäure*, $[C_6H_5-, C_6H_3(OH)CH_3-]CH-COOH$, krystallisirt aus Benzol in kleinen, vierseitigen, bei 118° schmelzenden, in kaltem Alkohol leicht löslichen Täfelchen. *Wt.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Oxytoluylsäure aus β-Naphtylamindisulfosäure G. D. R.-P. Nr. 81281[1]). — Die β-Naphtylamindisulfosäure G. oder die daraus durch die Alkalischmelze erhältliche Amidonaphtolsulfosäure G. wird beim Erhitzen mit einem grofsen Ueberschufs an Aetznatron in Oxytoluylsäure übergeführt. Die Verbindung zeigt vollkommene Uebereinstimmung mit dem auf gleiche Weise nach dem Patent Nr. 81333[2]) aus Naphtoldisulfosäure erhaltenen Körper. *Smdt.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Oxytoluylsäure aus β-Naphtoldisulfosäure G. bezw. Dioxynaphtalinsulfosäure G. D. R.-P. Nr. 81333[3]). — Wird das Natriumsalz der β-Naphtoldisulfosäure G. oder der Dioxynaphtalinsulfosäure G. mit Aetznatron auf 260 bis 320° erhitzt, so entsteht eine Oxytoluylsäure. Dieselbe ist schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich und besitzt stark saure Eigenschaften; sie sublimirt unzersetzt und liefert dabei lange, weifse, bei 179 bis 180° schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht m-Kresol. Eisenchlorid erzeugt in wässerigen Lösungen in der Kälte höchstens eine schwach gelbe Färbung, in der Wärme einen braunen Niederschlag. Der Körper verbindet sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen. *Smdt.*

---

[1]) Patentbl. 16, 442. — [2]) Daselbst, S. 480. — [3]) Daselbst, S. 480.

E. Erlenmeyer jun. und E. Früstück. Ueber Phenyl-α-amidomilchsäure [Phenylserin[1])]. — Nach den Untersuchungen der Verfasser erhält man bei der Condensation von Benzaldehyd (106 g) mit Glycocoll (37 g) in wässeriger Lösung (200 ccm) unter Zusatz von Alkohol (100 ccm) mittelst Natronhydrat (50 g) in wässeriger Lösung (200 ccm) zwei Körper, von denen der eine Natrium enthält und in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich ist, während der andere kein Natrium enthält und in Alkohol löslich, aber in Wasser unlöslich ist, wodurch sich die Trennung der beiden Körper von selbst ergiebt. Die Untersuchung des zweiten, natriumfreien Körpers, welcher sich mit Säuren schon in der Kälte unter Bildung einer schön krystallisirenden, starken Base zersetzt, ist noch nicht beendet. Der natriumhaltige Körper ist als das *Natriumsalz* einer aus 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Glycocoll unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstandenen Säure, der *α-Benzalamidophenylmilchsäure*, $C_6H_5-CHOH-CHN=CHC_6H_5-COONa$, aufzufassen. Dieses α-benzalamidophenylmilchsaure Natrium wird beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in der Kälte theilweise unter Bildung des unten zu beschreibenden Acetylamidozimmtsäurelactimids zersetzt, theilweise in die bei 169 bis 170° unter geringer Zersetzung schmelzende *Phenylbenzalamidoacetylmilchsäure*, $C_6H_5-CHOCOCH_3-CHN=CHC_6H_5-COOH$, übergeführt, deren *Natriumsalz* in Blättchen krystallisirt. Zersetzt man das α-benzalamidophenylmilchsaure Natrium in möglichst concentrirter Lösung mit Essigsäure, so zerfällt dasselbe in Benzaldehyd und *Phenyl-α-amidomilchsäure*, $C_6H_5-CHOH-CHNH_2-COOH.H_2O$, welche letztere beim Versetzen des Zersetzungsproductes mit Aether sich in weißen Blättchen ausscheidet und durch nochmaliges Lösen in wenig Wasser und Ausfällen mit absolutem Alkohol in prächtigen, glänzenden, unter Hinterlassung eines gelben Rückstandes, bei 193 bis 194° sich zersetzenden, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Blättchen gewonnen wird. Im wasserfreien Zustande zersetzt sich die Säure schon unter 190°. In wässeriger Lösung giebt sie mit Kupfercarbonat ein ziemlich schwer lösliches, violettes *Kupfersalz*, $(C_6H_5-CHOH-CHNH_2-COO)_2Cu$. Trägt man Phenyl-α-amidomilchsäure in geschmolzenes Benzoësäureanhydrid ein, so erhält man einen in gelben Nädelchen krystallisirenden Körper, der sich mit dem Condensationsproducte aus Benzaldehyd und Hippursäure, dem *Benzoylamidozimmtsäurelactimid*, $C_6H_5-CH=C(-CO, -N-COC_6H_5)$ (CO und N durch Bindungsstrich verbunden), als identisch erwies und

[1]) Ann. Chem. 284, 36—49.

durch Lösen in Alkalien und Fällen mit Säure in die bei 225° schmelzende *α-Benzoylamidozimmtsäure* übergeführt wurde. In analoger Weise entsteht beim Erwärmen von Phenyl-α-amidomilchsäure mit Essigsäureanhydrid das *Acetylamidozimmtsäurelactimid*, $C_6H_5-CH=C(-\overline{CO, -N}-COCH_3)$, welches aus Alkohol in weifsen, bei 146 bis 147° schmelzenden Nadeln krystallisirt und durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure in die *Acetylamidozimmtsäure*, $C_6H_5-CH=CNH(COCH_3)-COOH . 2 H_2O$, umgewandelt wird. Während die Benzoylamidozimmtsäure in Wasser so gut wie unlöslich ist, ist die Acetylamidozimmtsäure darin ziemlich leicht löslich. Wird das Acetylamidozimmtsäurelactimid oder die Acetylamidozimmtsäure mit Natriumhydrat im Ueberschufs längere Zeit erhitzt, so tritt Zersetzung unter Bildung von Ammoniak, Essigsäure und Phenylbrenztraubensäure ein. Schliefslich fanden die Verfasser noch, dafs das oben beschriebene Acetylamidozimmtsäurelactimid ebenfalls entsteht, wenn man gemäfs den Angaben von Ploechl[1]) Glycocoll (1 Mol.) mit Benzaldehyd (1 Mol.) in Gegenwart von Essigsäureanhydrid (3 Mol.) und entwässertem Natriumacetat (1 Mol.) condensirt. Verwendet man bei der Reaction nur 1 Mol. Essigsäureanhydrid, so findet bei eintägigem Stehen in der Kälte keine Reaction statt, beim Erwärmen tritt starke Zersetzung ein, wodurch hier die Bildung des Lactimids nicht nachzuweisen war. Die hier beschriebene, aus Glycocoll und Benzaldehyd gewonnene Phenyl-α-amidomilchsäure, $C_6H_5-CHOH-CHNH_2-COOH$, ist isomer mit Tyrosin und mit der durch Addition von Ammoniak aus phenoxyacrylsaurem Natrium gewonnenen Phenylamidomilchsäure, welche letztere demnach die Phenyl-β-amidomilchsäure, $C_6H_5-CHNH_2-COOH-COOH$, sein mufs. Beide Phenylamidomilchsäuren, sowohl die α- als auch die β-Säure, sind nach der Theorie von van 't Hoff in je zwei optisch inactiven Formen zu erwarten, doch ist es bis jetzt nicht gelungen, eine neue isomere Säure aufzufinden. *Wt.*

J. Shields. Ueber die Reductionsproducte des Phenylbutyrolactons und der Phenylparaconsäure[2]). — Im Hinblick auf die von E. Fischer gemachte Beobachtung, nach welcher bei den Lactonen der Glyconsäure und anderer isomerer und analoger Säuren der Lactonring durch Anlagerung von Wasserstoff auch so gelöst werden kann, dafs keine Säuren, sondern nur neutrale Körper entstehen, untersuchte Verfasser das Verhalten des *Phenylbutyrolactons* und der *Phenylparaconsäure* gegen Reductions-

[1]) Ber. 16, 2815; JB. f. 1883, S. 1202 f. — [2]) Ann. Chem. 288, 203—209.

mittel in saurer Lösung, um zu erforschen, ob auch die einfacher constituirten Lactone sich in der von Fischer beobachteten Weise reduciren lassen. Es gelang aber nicht, Bedingungen aufzufinden, unter welchen die Lösung des Lactonringes in dieser Weise erfolgt, stets war bei Wasserstoffanlagerung die Säurebildung die fast ausschliefsliche Reaction. Beim zehnstündigen Kochen von Phenylbutyrolacton (5 g) mit Jodwasserstoffsäure (50 g) vom Siedep. 127° und rothem Phosphor (7,5 g) entstand *Phenylbuttersäure*, $C_{10}H_{12}O_2$, welche aus siedendem Wasser, worin sie erheblich leichter löslich ist als in kaltem, in dünnen, in Alkohol, Aether und den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslichen Blättchen krystallisirt und bei 51,7° und nicht, wie Jayne[1]) angiebt, schon bei 47,5° schmilzt. Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca \cdot 3H_2O$, scheidet sich aus heifser, concentrirter Lösung stets als amorphe, gummiartige Masse ab, wird aber bei langsamer Krystallisation aus der erkalteten Lösung in Gruppen von langen, nadelförmigen Krystallen erhalten. Von Natriumamalgam wird das *Phenylbutyrolacton* in wässeriger, mit Salzsäure stets schwach sauer gehaltener Lösung so gut wie gar nicht angegriffen. Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure, und ebenso auch von Zinkstaub und Essigsäure auf das *Phenylbutyrolacton* entstand stets vorwiegend Phenylbuttersäure neben ganz geringen Mengen eines neutralen Körpers, dessen Natur nicht aufgeklärt werden konnte. — Beim zehnstündigen Kochen von 10 g *Phenylparaconsäure* mit 100 g bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure und 15 g rothem Phosphor wurde als Product ein Gemisch einer in Wasser ziemlich leicht und einer darin schwer löslichen Säure erhalten, welche Säuren vermittelst ihrer Calciumsalze getrennt wurden. Das beim Kochen der wässerigen Lösung des Säuregemisches mit Chlorcalcium ausfallende, in kaltem wie in heifsem Wasser fast unlösliche Calciumsalz lieferte beim Ansäuern eine in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol schwer lösliche, bei 160° schmelzende, in Gruppen von kurzen Nadeln krystallisirende Säure, welche als identisch mit der von Fittig und Roeders[2]) dargestellten *Benzylbernsteinsäure*, $C_6H_5-CH_2-CH(-COOH, -CH_2-CO-COOH)$, befunden wurde. Die beim Ansäuern der von dem benzylbernsteinsauren Calcium abfiltrirten Mutterlauge sich ausscheidende zweite Säure erwies sich als *Phenylbuttersäure*, deren Bildung hier die Folge eines secun-

[1]) Ann. Chem. 216, 107; JB. f. 1882, S. 958 ff. — [2]) Ann. Chem. 256, 87; JB. f. 1890, S. 1682 ff.

dären Processes ist, wenn es auch auffallend ist, dafs eine Säure von der Constitution der Bernsteinsäure schon bei so niedriger Temperatur Kohlensäure abspaltet. *Wt.*

Rud. Lesser. Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Phenylbutyrolacton[1]). — Das *Phenylbutyrolacton* wurde nach den Angaben von Fittig und Jayne[2]) dargestellt und durch 15- bis 18stündiges Kochen mit Natriumäthylat (1,5 g Natrium auf 10 g Lacton) am Rückflufskühler unter sorgfältigem Ausschlufs aller Feuchtigkeit in das *Diphenyldibutolacton*, $C_{20}H_{18}O_3$, übergeführt, welches Anfangs als braune, zähe Masse erhalten wird. Die Reinigung des Lactons gelingt durch Lösen in Benzol und Ausfällen der Unreinigkeiten mit Ligroin. Das so gereinigte *Diphenyldibutolacton* krystallisirt aus Alkohol in farblosen, zu Rosetten vereinigten Nadeln, schmilzt bei 83 bis 84° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Ligroin und fast gar nicht in Wasser. Durch Natronlauge wird es in der Wärme zu *Diphenyloxetoncarbonsäure* verseift, welche beim Kochen mit Wasser oder mit Salzsäure unter Kohlensäureabspaltung in *Diphenyloxeton* übergeführt wird. Als ungesättigte Verbindung müfste das Diphenyldibutolacton befähigt sein, Additionsproducte zu bilden, jedoch konnte beim Behandeln desselben mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure ein einheitliches, krystallisirtes Product nicht erhalten werden. Dagegen wurde beim Behandeln des Diphenyldibutolactons mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung bei —15° ein Product erhalten, welches eine schwach gelblich gefärbte, zähe, in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer und in Ligroin fast nicht lösliche Masse darstellte, aus deren alkoholischer Lösung sich Krystalle abschieden, die durch Behandeln mit kaltem Schwefelkohlenstoff sich in zwei verschiedene Verbindungen, eine bei 108 bis 109° und eine bei 150 bis 151° schmelzende, trennen liefsen. Die bei 108 bis 109° schmelzende Verbindung ist schon in kaltem Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich, während die bei 150 bis 151° schmelzenden Krystalle in der Kälte von Schwefelkohlenstoff fast nicht aufgenommen werden. In ihrem übrigen Verhalten gleichen sich die beiden Körper sehr, sie krystallisiren beide in feinen, farblosen Nädelchen und lösen sich leicht in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol. Sie besitzen die Formel $C_{20}H_{17}BrO_3$, sind demnach *Monobromsubstitutionspro-*

---

[1]) Ann. Chem. **288**, 192—202. — [2]) Daselbst **216**, 97; JB. f. 1882, S. 958 ff.

ducte des Diphenyldibutolactons und isomer, wenn es auch nicht ausgeschlossen ist, dafs sie vielleicht auch nur stereoisomer sind. Einige Male wurde beim Bromiren des Diphenyldibutolactons noch eine dritte, in gut ausgebildeten, glasglänzenden, bei 117 bis 118° schmelzenden Prismen krystallisirende Verbindung erhalten, deren Natur aber noch nicht aufgeklärt werden konnte. Beim Kochen mit Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol wird das Diphenyldibutolacton unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser zu der *Diphenyloxetoncarbonsäure*, $C_{20}H_{20}O_4$, verseift, welche aus keinen Lösungsmitteln in deutlichen Krystallen und aus Alkohol, Aether und Benzol nur als farbloses Pulver erhalten werden konnte. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin und Aether, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und besitzt keinen constanten Schmelzpunkt, da sie bei 145° zu erweichen beginnt und sich bei 147 bis 148°, nachdem sie geschmolzen ist, zersetzt; sie wird von Wasser in der Kälte nicht verändert, dagegen beim Kochen mit Wasser langsam, beim Kochen mit Salzsäure rascher in Diphenyloxeton und Kohlensäure gespalten. Das *Baryumsalz*, $(C_{20}H_{19}O_4)_2Ba$, stellt ein weifses, leicht zerreibliches, in Wasser und Alkohol äufserst schwer lösliches Pulver dar. Das *Calciumsalz*, $(C_{20}H_{19}O_4)_2Ca$, zeigt ganz dasselbe Verhalten wie das Baryumsalz. Das *Silbersalz*, $C_{20}H_{19}O_4Ag$, zeigt ebenfalls nur sehr geringe Neigung zum Krystallisiren und bildet im trockenen Zustande eine fast farblose, feinpulverige, in Wasser und Alkohol ebenso schwer lösliche Masse wie das Baryum- und Calciumsalz. Durch halbstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure (1 Thl. Salzsäure und 3 Thle. Wasser) (75 g) wird die Diphenyloxetoncarbonsäure (5 g) unter Kohlensäureabspaltung in das *Diphenyloxeton*, $C_{19}H_{10}O_2$, übergeführt, welches ebenso wie die Säure nicht krystallisirt und erst bei sehr hoher Temperatur destillirt. Es bildet ein schwach gefärbtes, neutrales Oel, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist und beim Verdunsten dieser Lösungen sich wieder ölförmig abscheidet. Es reducirt im Gegensatz zu den bekannten Oxetonen ammoniakalische Silberlösung nicht, und wird auch nur spurenweise von Natriumbisulfitlösung gelöst, aus welcher Lösung ebenfalls keine feste Verbindung isolirt werden konnte. Auch die Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure, welche bei den bisher untersuchten Oxetonen eine äufserst glatte ist und zu krystallisirenden, durch den Austausch eines Sauerstoffatoms gegen zwei Bromatome sich bildenden Derivaten führt, nimmt bei dem Diphenyloxeton einen anderen Verlauf. Als Reactionsproduct

wurde stets eine zähe, schmierige, braune Masse erhalten, aus welcher kein einheitlicher Körper isolirt werden konnte. Eine eigenthümliche Erscheinung zeigte das Diphenyloxeton beim mehrere Monate langen Aufbewahren für sich oder auch in ätherischer Lösung in wohlverkorkten Kolben. Es schied sich nämlich dabei ein weifses Pulver ab, welches durchaus andere Eigenschaften zeigte als das ursprüngliche Oxeton. Es erwies sich als in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff sehr schwer, in Benzol leichter und in Chloroform noch leichter löslich, konnte aber aus keinem Lösungsmittel wieder im festen Zustande erhalten werden, so dafs es dahingestellt bleiben mufs, ob dieser Körper einer Zersetzung des Diphenyloxeton seine Entstehung verdankt oder, was jedenfalls weniger wahrscheinlich ist, ob er demselben schon Anfangs als Verunreinigung beigemengt war. *Wt.*

R. Ebert. Ueber die Condensation von o-Phtalaldehydsäure mit Dimethylanilin [1]). — Verfasser untersuchte die Einwirkung von Dimethylanilin auf die zuerst von Racine [2]), sowie von Colson und Gautier [3]) beschriebene *o-Phtalaldehydsäure* in Gegenwart wasserentziehender Mittel, wie concentrirte Salzsäure vom spec. Gew. 1,19, Oxalsäure, Kaliumbisulfat, Zinnchlorid, Zinkchlorid, Phosphoroxychlorid und concentrirte Schwefelsäure. Da sich o-Phtalaldehydsäure leicht in Dimethylanilin löst, so wurden bei den Versuchen stets 5 g reine Säure mit 8 bis 10 g Dimethylanilin in Gegenwart der genannten, wasserentziehenden Mittel erhitzt, dabei aber keine gefärbten, sondern in der Hauptsache nur farblose Condensationsproducte erhalten. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser oder verdünnter Säure zur Lösung gebracht, das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abdestillirt und die zurückbleibende Flüssigkeit mit Natronlauge versetzt, wodurch aus derselben ein Harz abgeschieden wurde. Aus der alkalischen Mutterlauge wurde ein in Säure und Alkali leicht löslicher, aus alkoholischer Lösung sich in weifsen, glänzenden, bei 194 bis 195° schmelzenden Krystallen abscheidender Körper gewonnen, welcher mit dem *Dimethylanilinphtalin* von Fischer, $CH[-C_6H_4N(CH_3)_2, -C_6H_4N(CH_3)_2, -C_6H_4COOH]$, identisch befunden wurde. Aus dem durch Natronlauge aus dem Reactionsproducte abgeschiedenen Harze wurde ein Körper, $C_{16}H_{15}NO_2$, isolirt, welcher als *Dimethylamidophenylphtalid*, $C_6H_4[-CH-C_6H_4N(CH_3)_2-, -CO-]O$, aufzufassen ist und durch Ver-

---

[1]) Chemikerzeit. 19, 2039—2040. — [2]) Ber. 19, 778; Ann. Chem. 239, 81; JB. f. 1887, S. 2030 ff. — [3]) Compt. rend. 102, 689; JB. f. 1886, S. 640 f.

einigung von 1 Mol. Phtalaldehydsäure mit 1 Mol. Dimethylanilin entstanden ist. Der Körper krystallisirt aus 50 proc. Alkohol, worin er schwer löslich ist, in schönen, weifsen, bei 186° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol löslichen Blättern oder Spiefsen, löst sich leicht in Salzsäure, aus welcher Lösung er durch Ammoniak oder Natronlauge vollständig wieder ausgefällt wird, und ist auch in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte ohne Färbung löslich. Die Condensation der o-Phtalaldehydsäure mit dem Dimethylanilin scheint demnach in der Weise vor sich zu gehen, dafs stets erst 1 Mol. Dimethylanilin mit 1 Mol. Phtalaldehydsäure (bei Anwendung milder wirkender Condensationsmittel, wie gasförmige Salzsäure, trockene Oxalsäure) unter Wasserabspaltung sich zu Dimethylamidophenylphtalid vereinigt, und dieses dann später sich mit noch 1 Mol. Dimethylanilin zu Dimethylanilinphtalin verbindet, was man am besten durch Anwendung stärker wirkender Condensationsmittel, wie Kaliumbisulfat oder Chlorzink, erreicht. Die o-Phtalaldehydsäure scheint hiernach bei diesen Condensationen nicht als Aldehydcarbonsäure, $C_6H_4(-CHO, -COOH)$, sondern als Oxyphtalid, $C_6H_4(-CH-OH-, -CO-)O$, zu reagiren, wie es auch in analoger Weise Bistrzycki und Oehlert[1]) für die Condensation der o-Phtalaldehydsäure mit Phenolen nachgewiesen haben. Die bei der Condensation von o-Phtalaldehydsäure mit Dimethylanilin in geringen Mengen auftretenden, farbigen Nebenproducte entstanden am reichlichsten bei der Anwendung von Chlorzink als Condensationsmittel und bei stärkerem Erhitzen des Reactionsgemisches. Es bilden sich dabei nur grüne bezw. blaue Farben, welche wahrscheinlich dem Fischer'schen Phtalgrün, $OH-C[-C_6H_4N(CH_3)_2, -C_6H_3N(CH_3)_2, -C_6H_4CO]$, entsprechen. *Wl.*

A. Einhorn und A. Gernsheim. Ueber Nitrophenylglycidsäuren[2]). — Die Verfasser fanden, dafs alle bei der Einwirkung von unterchlorigsaurem Natrium auf nitrirte Phenylmilchsäurealdehyde und Methylketone entstehenden Säuren zwei Wasserstoffatome weniger enthalten als die Nitrophenylmilchsäuren, aber keine Ketonsäuren, sondern nitrirte Phenylglycidsäuren sind. Die von den Verfassern bei ihren Versuchen verwendete Lösung von unterchlorigsaurem Natrium wurde in der Weise dargestellt, dafs 1 kg Chlorkalk bei etwa 50° mit 4 Litern Wasser digerirt, die

[1]) Ber. 27, 2632; JB. f. 1894, S. 1530. — [2]) Ann. Chem. 284, 132—153.

filtrirte Lösung mit einem geringen Ueberschufs von concentrirter Sodalösung versetzt, und der abgeschiedene kohlensaure Kalk von dem unterchlorigsauren Natrium abfiltrirt wurde. Aus der von der Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. unter dem Namen „Indigosalz" in den Handel gebrachten Bisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäureketons wurde durch Behandeln ihrer wässerigen Lösung mit Soda das *o-Nitrophenylmilchsäureketon* abgeschieden und durch Lösen in Aether und Fällen der ätherischen Lösung mit Ligroin in völlig reinem Zustande erhalten. Dasselbe (1 Thl.) wurde in die auf 70 bis 80° vorgewärmte Lösung des unterchlorigsauren Natriums (50 bis 100 Thle.) eingetragen, nachdem das Keton unter Chloroformentwickelung in Lösung gegangen, zur Vermeidung einer zu weit gehenden Oxydation rasch abgekühlt und nach dem Ansäuern mit schwefliger Säure die Lösung mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterliefs beim Verdunsten eine *Säure* von der Formel $C_9H_7NO_5$, welche als *o-Nitrophenylglycidsäure* erkannt wurde. Dieselbe krystallisirt aus Benzol in glasglänzenden, feinen, unter Zersetzung und Bildung von Indigo bei 124,5 bis 125° schmelzenden Täfelchen, aus Wasser in flachen, schon bei 94° schmelzenden Nadeln, welche aber beim Lösen in Benzol oder Chloroform unter Wasserverlust in die bei 124,5 bis 125° schmelzenden Krystalle übergehen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, warmem Benzol, Chloroform und warmem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und ist in Ligroin unlöslich; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure findet Rothfärbung statt. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, das Ammoniumsalz in Wasser schwer löslich. Das *Baryumsalz*, $(C_9H_6NO_5)_2Ba . H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in sternförmig gruppirten, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in verdünntem Alkohol löslichen, in absolutem Alkohol unlöslichen Nädelchen. Der durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure gewonnene *Methyläther*, $C_{10}H_9O_5N$, wird aus Ligroin in glänzenden, nadelförmigen, bei 65° schmelzenden Kryställchen erhalten. Hieraus ergiebt sich, dafs die bei der Oxydation des o-Nitrophenylmilchsäureketons mit unterchlorigsaurem Natrium entstehende Säure nicht die o-Nitrophenyl-β-milchsäure, sondern die um zwei Wasserstoffatome ärmere *o-Nitrophenylglycidsäure* ist, welche sich durch Ueberführung in die bei 135° schmelzende *o-Nitrophenyl-β-brommilchsäure* und in die büschelförmig gruppirte, schwach gelblich gefärbte, bei 127° schmelzende, in Alkohol, Aether und kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser und heifsem Alkohol leicht, in Chloroform, Benzol

und Ligroin nicht lösliche Nadeln darstellende *o-Nitrophenylanilidomilchsäure*, $C_{15}H_{14}N_2O_5$, als völlig identisch erwies mit der von v. Baeyer[1]) aus o-Nitrozimmtsäure und ferner auch von Morgan[2]) und Lipp[3]) dargestellten o-Nitrophenylglycidsäure. Weiter folgt hieraus noch, dafs auch die von Einhorn und Eichengrün[4]) bei der Oxydation des o-Nitrochlorphenylmilchsäurealdehyds resp. Methylketons mit unterchlorigsaurem Natrium gewonnene, bei 156° schmelzende Säure nicht, wie sie angenommen hatten, die Nitrochlorphenyl-β-milchsäure, sondern ebenfalls eine Glycidsäure, nämlich die *o-Nitro-m-chlorphenylglycidsäure*, darstellt. Im Weiteren wurde auch der o-Nitro-m-bromphenyl-β-milchsäurealdehyd und das entsprechende Methylketon durch Oxydation mit unterchlorigsaurem Natrium in die *o-Nitro-m-bromphenylglycidsäure* übergeführt und die Identität derselben mit der aus der Nitrobromzimmtsäure dargestellten substituirten Phenylglycidsäure nachgewiesen. Als Ausgangsmaterial hierfür diente der m-Brombenzaldehyd, welcher folgendermafsen gewonnen wurde: 100 g technischer m-Nitrobenzaldehyd wurden in kleinen Portionen zu einer Lösung von 450 g Zinnchlorür in 600 g concentrirter Salzsäure hinzugegeben, nach beendeter Reaction die den gebildeten m-Amidobenzaldehyd wahrscheinlich als Zinnsalz enthaltende Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit etwa 100 ccm Wasser und unter Kühlung unter 0° mit einer ebenfalls abgekühlten Lösung von 46 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser versetzt, und diese das Diazochlorid enthaltende Flüssigkeit in eine siedende, aus 100 g Kupfersulfat, 248 g Bromkalium, 640 ccm Wasser, 88 g concentrirter Schwefelsäure und 160 g feingeschnittenem Kupferdraht hergestellte Kupferbromürlösung eingetragen. Nach beendeter Reaction wurde der gebildete *m-Brombenzaldehyd*, C_7H_5BrO, mit Wasserdampf überdestillirt, durch fractionirte Destillation gereinigt und so als farblose, leicht bewegliche, unter 716 mm Druck bei 215 bis 216° siedende, in einer Kältemischung zu einem Krystallbrei erstarrende, bei gewöhnlicher Temperatur sich aber wieder verflüssigende, an der Luft sich leicht zu der bei 155° schmelzenden m-Brombenzoësäure oxydirenden Flüssigkeit von starkem, bittermandelölartigem Geruch und brennendem Geschmack erhalten. Beim Behandeln desselben (2 g) in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin (1,2 g) entsteht das aus abso-

---

[1]) Ber. 13, 2261; JB. f. 1886, S. 585. — [2]) Ber. 17, 219; JB. f. 1884, S. 1242 ff. — [3]) Ber. 19, 2649; JB. f. 1886, S. 1459 ff. — [4]) Ber. 23, 1492; Ann. Chem. 262, 138; JB. f. 1890, S. 1027 f.; f. 1891, S. 983.

lutem Alkohol in büschelförmig sich gruppirenden, gelben, bei 141 bis 142° schmelzenden Nädelchen krystallisirende, sich am Licht roth färbende und sich leicht zersetzende *Phenylhydrazon*, $C_6H_4Br-CH=N-NHC_6H_5$, und beim Eintragen des in Natronlauge suspendirten Aldehyds in eine wässerige Hydroxylaminchlorhydratlösung erhält man das *Aldoxim*, $C_6H_4Br-CH=NOH$, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, in langen, farblosen, glänzenden, bei 71,5° schmelzenden Nadeln. Die Nitrirung erfolgt durch Eintragen des Aldehyds (50 g) in ein auf 0° abgekühltes, aus einer Lösung von 78 g Salpeter in 600 g rohe Schwefelsäure hergestelltes Nitrirungsgemisch, und der so gewonnene *o-Nitro-m-brombenzaldehyd*, $C_6H_3\underset{[3]}{(Br)}\underset{[6]}{(NO_2)}\underset{[1]}{CHO}$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, glänzenden, schwach gelblich gefärbten, bei 74° schmelzenden, am Licht sich braun färbenden, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und heifsem Wasser leicht löslichen und mit Wasserdämpfen flüchtigen Nadeln. Er röthet mit Schwefligsäure entfärbte Fuchsinlösung, bildet mit Natriumbisulfit eine in Wasser leicht lösliche Verbindung und giebt mit Aceton und Natronlauge sofort Dibromindigo. Das bei der Einwirkung von Phenylhydrazin (0,5 g) auf den Aldehyd (4 g) in alkoholischer Lösung entstehende *Phenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)Br-CH=N-NHC_6H_5$, bildet dunkelrothe, bei 180° unter Zersetzung schmelzende Nadeln und das beim Behandeln des Aldehyds (2 g) in verdünnter alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat (1 g) und Soda (0,8 g) in der Wärme gewonnene *Aldoxim*, $C_6H_3(NO_2)Br-CH=NOH$, krystallisirt aus Wasser in schwach gelblich gefärbten, bei 113° schmelzenden Nadeln. Die Umwandlung des o-Nitro-m-brombenzaldehyds in das *o-Nitro-m-bromphenyl-β-milchsäuremethylketon*, $C_6H_3(NO_2)Br-CHOH-CH_2-COCH_3$, geschieht in der Weise, dafs man den Aldehyd (10 g) in durch die Bisulfitverbindung gereinigtes Aceton (40 g) löst, so viel Wasser zugiebt, dafs die Flüssigkeit sich eben trübt, dann zu der auf 0° abgekühlten Lösung unter Vermeidung von Temperaturerhöhung tropfenweise 2 proc. Natronlauge (5 bis 6 ccm) zufliefsen läfst, bis die Reaction alkalisch bleibt, und nach mehrstündigem Stehen nach Zusatz von etwas Wasser aus der schwach alkalischen Flüssigkeit das Aceton bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt. Das dabei als braunes, beim Erkalten fest werdendes Oel sich abscheidende Keton wird mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gekocht, die heifse Lösung filtrirt, der beim Erkalten sich abscheidende, wahrscheinlich aus Nitrobromphenylmilchsäureketon bestehende,

flockige Niederschlag abfiltrirt und aus der filtrirten, alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz das *o-Nitro-m-bromphenyl-β-milchsäuremethylketon* in glänzenden, bei 101 bis 102° schmelzenden, in Ligroin und heifsem Wasser schwer löslichen Täfelchen abgeschieden. Mit Alkalien bildet es sofort Dibromindigo, und in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe. Die durch Eintragen des fein gepulverten Ketons (5 g) in eine auf 70 bis 80° erwärmte Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (500 ccm), sofortiges Abkühlen der gebildeten Lösung, Versetzen der vom ungelöst gebliebenen Rest abfiltrirten Lösung mit schwefliger Säure und Extraction mit Aether gewonnene *o-Nitro-m-bromphenylglycidsäure*,

$$C_6H_3(NO_2)BrCH{-}CH{-}COOH \quad (\text{CH–CH über } O \text{ verbunden}),$$

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach gelblich gefärbten, glänzenden, in Alkohol, Aether, warmem Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig und Essigäther leicht, in Ligroin nicht löslichen Täfelchen, die sich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösen und unter Zersetzung und Blaufärbung, die wohl von entstandenem Dibromindigo herrührt, bei 156° schmelzen. Das *Kaliumsalz* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol schwer löslichen, am Licht sich bräunenden Nadeln; das *Baryumsalz* bildet, aus heifsem Wasser krystallisirt, sternförmig gruppirte Nädelchen, und das *Calciumsalz* erscheint in feinen Nadeln. Dieselbe Nitrobromphenylglycidsäure entsteht auch aus der *o-Nitro-m-bromzimmtsäure*, $C_6H_3(-NO_2, -Br, -CH{=}CHCOOH)$, welche letztere durch sieben- bis achtstündiges Erhitzen von Nitrobrombenzaldehyd mit entwässertem Natriumacetat (7 g) und Essigsäureanhydrid (15,5 g) auf 140 bis 150° in glänzenden, bei 171° schmelzenden, am Licht sich röthenden, in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform leicht, in Benzol und heifsem Wasser schwerer, in Ligroin nicht löslichen, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe sich lösenden Nadeln erhalten wird. Dieselbe (14 g) wird durch Lösen in Pottasche (4,5 g) und Wasser (500 ccm), Abkühlen der Lösung auf 4°, Eintragen einer durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Soda (15 g) in Wasser (500 ccm) hergestellten Lösung von unterchlorigsaurem Natrium in die abgekühlte Lösung des nitrobromzimmtsauren Kaliums, Abfiltriren von etwas ausfallendem Nitrobrom-α-chlorstyrol, Ansäuern des Filtrates mit schwefliger Säure und Salzsäure, und Extraction der von etwas ausgefallener, unveränderter Nitrobromzimmtsäure abfiltrirten Lösung mit Aether in die *o-Nitro-m-bromphenyl-α-chlor-*

milchsäure, C_6H_3(–NO_2, –Br, –CHOH–CHCl–COOH), übergeführt, welche nach dem Verdunsten des Aethers und Umkrystallisiren aus Chloroform in glänzenden, harten, bei 147 bis 148° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Essigäther leicht, in Benzol und Chloroform schwerer, in Ligroin nicht löslichen Kryställchen erhalten wird und durch Behandeln in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali sofort in die oben beschriebene, bei 156° unter Zersetzung und Blaufärbung schmelzende *o-Nitro-m-bromphenylglycidsäure* übergeht. Der durch Behandeln einer Lösung von o-Nitrobrombenzaldehyd in frisch bereitetem Acetaldehyd im Ueberschuſs unter Kühlung mit 6proc. Natronlauge, bis die schwach alkalische Reaction mindestens zehn Minuten bestehen bleibt, gewonnene *o-Nitro-m-bromphenyl-β-milchsäurealdehyd*, C_6H_3 (–NO_2, –Br, –CHOH–CH_2–CHO).CH_3CHO, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in meist noch ganz schwach grünlich gefärbt erscheinenden Blättchen, welche ebenso wie der nicht bromirte Aldehyd 1 Mol. Acetaldehyd gebunden enthalten, das sie beim Erhitzen bei 87° verlieren, worauf sie bei 92 bis 93° zu einer grünlichen Masse schmelzen. Der Aldehyd ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, nur in Ligroin schwerer löslich, und auf Zusatz von Alkali zu einer seiner Lösungen entsteht sofort Dibromindigo. Das beim Behandeln des Aldehyds (2 g) in Eisessiglösung mit Phenylhydrazin (0,8 g) gewonnene *Phenylhydrazon*, C_6H_3(–NO_2, –Br, –CHOH–CH_2–CH=N–NHC_6H_5), bildet dunkelrothe, glänzende, lange, bei 201° schmelzende, in Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol und Eisessig schwerer, in Aether und Ligroin sehr schwer lösliche Nadeln. Ebenso wie der von Einhorn und Eichengrün (l. c.) untersuchte, entsprechende gechlorte Aldehyd wird auch der o-Nitro-m-bromphenyl-β-milchsäurealdehyd bei der Oxydation mit unterchlorigsaurem Natrium in die bei 156° schmelzende *o-Nitrobromphenylglycidsäure* und beim Behandeln in absolut alkoholischer Lösung mit der vierfachen Menge frisch gefällten Silberoxyds in die bei 152° schmelzende *o-Nitro-m-bromphenyl-β-milchsäure* übergeführt. Auffallender Weise zeigen beide Säuren die gleichen Schmelzpunkte 156 und 152°, wie die entsprechenden gechlorten Säuren. Die *o-Nitro-m-bromphenyl-β-milchsäure*, C_6H_3(–NO_2, –Br, –CHOH–CH_2–COOH), krystallisirt aus heiſsem Wasser oder Aether in feinen, seideglänzenden, bei 152° unzersetzt schmelzenden, in Alkohol, heiſsem Wasser, Essigäther und Eisessig leicht, in Aether und Benzol schwerer, in Ligroin nicht löslichen Nadeln und wird von concentrirter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe aufgenommen.

Das *Kalium-*, *Natrium-*, *Ammonium- und Calciumsalz* der Säure sind in Wasser leicht, das *Baryumsalz* darin nicht löslich. Das *Silbersalz* krystallisirt aus Ammoniak in feinen, in heifsem Wasser löslichen Nädelchen. Das *Kupfersalz* erscheint in tiefblauen, in Wasser löslichen Nadeln. Der durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure gewonnene *Aethyläther*, $C_{11}H_{12}BrNO_5$, bildet, aus Ligroin krystallisirt, grofse, glänzende, tafelförmige, bei 74,5° schmelzende, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht und nur in Ligroin schwer lösliche Krystalle. *Wt.*

W. Wislicenus. Ueber die Isomerie der Formylphenylessigester [1]). — Nachdem Verfasser [2]) schon früher gefunden hatte, dafs der *Formylphenylessigester*, $CHO-CH(C_6H_5)-COOC_2H_5$, in zwei isomeren, sich scharf von einander unterscheidenden Formen auftritt, von denen die eine flüssig ist, unter 15 mm Druck bei 144 bis 145° siedet und mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine intensiv blauviolette Färbung giebt, während die andere Form fest ist, bei 69 bis 70° schmilzt, die Eisenchloridreaction nicht zeigt und bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt sofort in die flüssige Form übergeht, weist er jetzt darauf hin, dafs zwischen diesen Estern und den die gleiche Isomerie zeigenden Claisen'schen [3]) Dibenzoylacetonen der Unterschied besteht, dafs bei den letzteren die saure, d. i. die leichter in Soda und Alkalien lösliche Form die Eisenchloridreaction zeigt, während bei den Formylphenylessigestern es gerade umgekehrt ist, indem hier der feste Ester, dessen alkoholische Lösung von Eisenchlorid nicht gefärbt wird, entschieden stärkere saure Eigenschaften besitzt als der flüssige, welcher sich in Soda nur langsam, unvollständig und nicht unverändert löst. Die Eisenchloridreaction mufs demnach als unabhängig von den sauren Eigenschaften solcher Isomerie angesehen werden. Auch in anderen Punkten zeigt es sich noch, dafs die Ester nicht genau den Dibenzoylacetonen entsprechen, indem sie mit Kupferacetat sofort eine grüne, krystallinische Kupferverbindung geben, während das Isodibenzoylaceton mit Kupferacetat erst nach Stunden reagirt. Die Natur der Isomerie bei den Formylphenylessigestern fände vielleicht auch in der Annahme ihre Erklärung, dafs hier die bei den Aldehyden, Ketonen und β-Ketonsäureestern vermifsten

---

[1]) Ber. 28, 767—774. — [2]) Ber. 20, 2933; JB. f. 1887, S. 1256 ff. — [3]) Ber. 25, 1785; 27, 114; Ann. Chem. 277, 184; JB. f. 1892, S. 1723 ff.; f. 1893, S. 1495 ff.; f. 1894, S. 1672.

tautomeren Formen vorliegen. Wenn nun die beiden Formylphenylessigester tautomer sind, so wäre dem festen Ester wegen seiner sauren Eigenschaften die Constitutionsformel $CH(OH)=C(C_6H_5)-COOC_2H_5$, dem flüssigen Ester die Constitutionsformel $CHO-CH(C_6H_5)-COOC_2H_5$ zuzuschreiben. Die Annahme der Tautomerie ist aber nicht die letzte Möglichkeit zur Erklärung der in Rede stehenden Isomerieverhältnisse, da man auch die Möglichkeit einer geometrischen Isomerie im Sinne folgender Formeln:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} H-C-OH \\ \| \\ C_6H_5-C-COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{und II.} \quad \begin{array}{c} H-C-OH \\ \| \\ COOC_2H_5-C-C_6H_5 \end{array}$$

zugeben mufs. Wie schon früher (l. c.) angegeben, geht der feste Formylphenylessigester bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in den flüssigen über. Umgekehrt konnte aber auch eine Umwandlung des flüssigen in den festen Ester beobachtet werden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist also keine der beiden Formen des Formylphenylessigesters beständig. Es scheint also, dafs ein gewisser Gleichgewichtszustand erstrebt wird, bei welchem das Mengenverhältnifs der beiden Isomeren von der Temperatur abhängig ist, so zwar, dafs höhere Temperatur die flüssige Form begünstigt. Die Darstellung des Formylphenylessigesters geschieht, wie schon früher (l. c.) mitgetheilt, am einfachsten in der Weise, dafs man zu dem unter Aether befindlichen Natriumdraht ein Gemenge von Phenylessigester (1 Mol. auf 1 At. Na) mit einem kleinen Ueberschufs von Ameisensäureester auf einmal hinzufügt und unter Kühlung bis zum Verschwinden des Natriums stehen läfst. Der *flüssige Formylphenylessigester* entsteht beim Erhitzen der festen Modification und wird durch Destillation im Vacuum gereinigt. Derselbe löst sich in Sodalösung nur sehr langsam und unvollständig, etwas rascher, aber gleichfalls nicht sehr leicht in verdünnter Natronlauge. Er ist an und für sich nicht alkalilöslich, sondern wandelt sich dabei in die andere Modification um. Auch durch Natriumäthylat wird die Umlagerung bewirkt. Die alkoholische Lösung des flüssigen Esters giebt mit fuchsinschwefliger Säure nach kurzer Zeit eine rothviolette Färbung, mit Kupferacetat eine aus Alkohol umkrystallisirbare Kupferverbindung. In der intensiv blauvioletten Eisenreaction hat man ein bequemes Mittel, das Vorhandensein des flüssigen Esters zu erkennen, dagegen hat man kein Kriterium zur Entscheidung, ob der flüssige Ester völlig frei von dem festen ist. Der *feste Formylphenylessigester* wird immer neben dem flüssigen beim Verdunsten der bei der Einwirkung von Ameisensäureester auf Phenylessigester nach

dem Aufnehmen mit Wasser und Ansäuern erhaltenen ätherischen Auszüge erhalten. Alkalisch wässerige, ätherfreie Lösungen liefern beim Ansäuern direct den festen Ester. Aus Benzol umkrystallisirt, wird er in Form kleiner, glänzender Blättchen erhalten, welche zwischen 60 und 70° zu schmelzen beginnen und vollständig bei 69 bis 71° schmelzen, wobei der flüssige Ester entsteht. Gegen fuchsinschweflige Säure und Kupferacetat verhält sich der feste Ester ebenso wie der flüssige. In Sodalösung löst er sich äufserst leicht und wird aus dieser Lösung durch Schwefelsäure, nicht durch Kohlensäure, unverändert wieder ausgeschieden. Beim Behandeln in alkoholischer Lösung unter Kühlung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin geben beide Ester das gleiche. *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{18}N_2O_2$, welches grofse, fast farblose, bei 63 bis 64° schmelzende Krystalle bildet, sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelkirschrother Farbe löst, eine Lösung, welche durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt wird und beim Erhitzen auf 180° unter Alkoholabspaltung in das bei 195 bis 198° schmelzende *1,4-Diphenylpyrazolon*, $(C_6H_5)N(-N{=}CH, -CO-CH-C_6H_5)$, übergeht, das durch Eisenchlorid nicht, durch eine Spur festen Kaliumbichromats aber intensiv grün gefärbt wird. Der einzige Unterschied, der bei der Bildung des Phenylhydrazons zwischen den beiden isomeren Estern bemerkt wurde, besteht darin, dafs aus der Lösung des festen Esters etwa zwei- bis dreimal so viel Hydrazon auskrystallisirte als aus der des flüssigen. Dafür lieferte der letztere etwas mehr von den unten beschriebenen Nebenproducten. Nachdem das Phenylhydrazon aus den alkoholischen Lösungen auskrystallisirt ist, scheiden sich aus den Mutterlaugen noch zwei Producte, eines in langen, gelben Prismen und ein zweites in feinen, gelben Nädelchen aus. Diese Nädelchen zeigen den Schmelzpunkt 155 bis 156°, ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird weder durch Eisenchlorid noch durch Kaliumbichromat gefärbt. Zu einer weiteren Untersuchung reichte das Material nicht aus. Das in langen, gelben Prismen sich ausscheidende Nebenproduct wurde als ein *Phenylhydrazid des Formylphenylessigesters*, $CHO-CH(C_6H_5)-CO-N_2H_2-C_6H_5$, erkannt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden, gelben, bei 91 bis 93° schmelzenden Nadeln. Seine gelbrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid tief dunkelgrün gefärbt. *Wt.*

Rud. Fittig. Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. Ueber die sogenannte Phenyloxycrotonsäure [1]). — Verfasser fand,

[1]) Ber. 28, 1724—1725.

dafs die zuerst von Matsmoto [1]) aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds dargestellte und später noch mehrfach untersuchte [2]) *Phenyloxycrotonsäure* mit der *Benzoylpropionsäure* identisch ist. Beim Kochen des Nitrils aus Zimmtaldehyd, welchem unzweifelhaft die Formel $C_6H_5-CH=CH-CH(-OH, -CN)$ zukommt, mit Salzsäure mufs demnach die Umlagerung von $C_6H_5-CH=CH-CH(-OH, -COOH)$ in $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-COOH$ stattgefunden haben. *Wt.*

F. Klobb. Synthesen mittelst Cyanessigsäureäther [3]). — Verfasser hat das Verhalten der Phenacylcyanessigäther gegen einige Reagentien untersucht. Wird der Methyl- oder Aethylester der Phenacylcyanessigsäure mit alkoholischer Kalilauge (5 Proc.) behandelt und die filtrirte Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Aether extrahirt, so erhält man *Phenacylcyanessigsäure*, $C_{11}H_9NO_3 = C_6H_5CO.CH_2.CH(CN).COOH$. Dieselbe bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser weifse, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 69°, sie krystallisirt mit 1 Mol. H_2O, wasserfrei schmilzt sie bei 99 bis 100°. Das Natriumsalz, $C_{11}H_8NO_3Na + 3H_2O$, krystallisirt in Prismen, das Silbersalz, $C_{11}H_8NO_3Ag$, bildet eine weifse Fällung, das Phenylhydrazinsalz, $C_{11}H_9NO_3.C_6H_5N_2H_3$, ein weifses, bei 113° schmelzendes Pulver. Wird die Phenacylessigsäure längere Zeit mit einem grofsen Ueberschufs von Kalilauge erhitzt, so tritt Spaltung in Ammoniak, kohlensaures Kalium und Benzoylpropionsäure ein. Durch längeres Kochen mit Wasser werden die Phenacylcyanessigsäureester partiell verseift. In Gegenwart von Natriumalkoholat tauschen die Aether der Phenacylcyanessigsäure das H-Atom der CH-Gruppe gegen Fett- und Benzoylradicale aus. Auf diese Weise wurden dargestellt: *Methylphenacylcyanessigsäuremethylester*, $C_{13}H_{13}NO_3 = C_6H_5.CO.CH_2.C(CH_3)(CN)COOCH_3$. Nadeln, Schmelzp. 113°. *Aethylphenacylcyanessigsäureäthyläther*, $C_{15}H_{17}NO_3 = C_6H_5CO.CH_2C(C_2H_5)(CN)COOC_2H_5)$. Rhombische Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). Schmelzp. 64°. *Benzylphenacylcyanessigsäuremethylester*, $C_{19}H_{17}NO_3 = C_6H_5CO.CH_2C(C_7H_7)(CN)COOCH_3$. Schmelzp. 133 bis 134°. Läfst man Chloraceton auf die Natriumverbindung der Cyanessigsäureäther in absolut alkoholischer Lösung einwirken, so erhält man Acetonylcyanessigsäureäther,

---

[1]) Ber. 8, 1145; JB. f. 1875, S. 591 f. — [2]) Peine, Ber. 17, 2113; JB. f. 1884, S. 1046; Tiemann und Biedermann, Ber. 24, 4065 u. 4074; JB. f. 1891, S. 1917 ff.; Fischer und Stewart, Ber. 25, 2555; JB. f. 1892, S. 2459; Pulvermacher, Ber. 26, 462; JB. f. 1893, S. 1335. — [3]) Compt. rend. 121, 463—465; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1569.

$CH_3CO.CH_2.CH(CN)COOR$. Der *Acetonylcyanessigsäureäthylester*, $C_8H_{11}NO_3 = CH_3CO.CH_2.CH(CN)COOC_2H_5$, bildet eine Flüssigkeit, die bei 160 bis 171° bei 24 mm siedet. Der *Acetonylcyanessigsäuremethyläther*, $C_7H_9NO_3 = CH_3CO.CH_2.CH(CN)COOCH_3$, siedet bei 159 bis 160° bei 26 mm. Das Hydrazon des Aethyläthers krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 144°, dasjenige des Methyläthers schmilzt bei 137 bis 138°. *Tr.*

Niccolò Rizzo. Ueber die Zersetzungsproducte und die Anhydride des Santonigsäureäthers[1]. — Um die Constitution des von Cannizzaro und Andreocci erhaltenen Anhydrids der santonigen Säure festzustellen, hat der Verfasser das Studium der Zersetzung des d-Santonigsäureäthers unternommen. Wenn man diesen Aether auf 360 bis 370° erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoff und es destillirt eine ölige Flüssigkeit über, in der Wasser, Aethylalkohol, Propionsäure und Propionsäureäthylester nachgewiesen wurden. Der Destillationsrückstand bildet eine gelbe, glasige Substanz, in welcher das schon von Cannizzaro erhaltene, bei 112 bis 113° schmelzende *Dihydrodimethylnaphtol*, das in Aether und Alkohol unlösliche Anhydrid, $C_{34}H_{42}O_5$, und ein in diesen Lösungsmitteln löslicher Körper enthalten waren. Das Anhydrid, $C_{34}H_{42}O_5$, liefert bei der Verseifung mit wässeriger Kalilauge eine bei 170 bis 175° schmelzende Säure, welche von der santonigen Säure verschieden ist. Die andere Verbindung liefert bei der Verseifung d-santonige Säure. Verfasser erklärt seine Beobachtungen durch folgende Gleichungen:

```
       CH3                                                   CH3
       |                                                     |
     //C\    /CH2\                                         //C\    /CH2\
HOC      C          CH2 CH3           CH3           HO—C      C          CH2
 |       ||         |    |            |                 |      ||         |
HC       C          CH—CH      =      CH2      +       HC      C          CH
   \\C/    \CH2/         |            |                  \\C/    \CH//
     |                   COOC2H5      COOC2H5               |
     CH3 .                                                  CH3

2 C17H24O3 = H2O +
                          CH3              CH3
                          |                |
                 /CH2\   /C\\            //C\    /CH2\
CH3        H2C          C      C—O—C          C         CH2
|            |          ||     |     |        ||        |         CH3
CH—HC                   C      CH   HC        C         CH\       |
|                                                          \CH—CO2C2H5
CO2C2H5      \CH2/   \C//           \\C/    \CH2/
                       |               |
                       CH3             CH3
```

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 290—298.

```
C34H46O5 = 2H2 +        CH3          CH3
                         |            |
                  //CH\  /C\\      //C\  /CH\\
       CH3      HC      C    C—O—C      C     CH
       |         |      ||   |    |     ||    |         /CH3
       CH—HC            C    CH  HC     C     CH—CH<
       |                                               \CO2C2H5
       CO2C2H5   \CH2/ \C//        \\C/ \CH2/
                         |            |
                        CH3          CH3                Mio.
```

Nicola Castoro. Ueber die Benzylderivate der santonigen Säuren und der Desmotroposantonine [1]). — Das Desmotroposantonin und das Isodesmotroposantonin enthalten an Stelle der Ketogruppe des Santonins ein Phenolhydroxyl, welches auch in den aus den ersteren durch Reduction entstandenen Desmotropo- und l-santonigen Säuren, sowie in der dextro- und racemosantonigen Säure enthalten ist. Verfasser hat nun die Benzylderivate dieser Verbindungen dargestellt. Das *Benzyldesmotroposantonin* wird erhalten, wenn man einige Tage hindurch eine alkoholische Lösung von Desmotroposantonin, Natrium und Benzylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläfst. Es krystallisirt in weifsen Nadeln, schmilzt bei 181 bis 182°, ist wenig löslich in Alkohol, mehr in Aether, gar nicht in Wasser. Specifisches Drehungsvermögen + 102,6. Das Benzyldesmotroposantonin löst sich in siedender Kalilauge, wobei es das Kaliumsalz der Benzyldesmotroposantoninsäure,

$$C_{12}H_{13}\begin{cases} O\,.\,CH_2C_6H_5 \\ OH \\ CH(CH_3)\,.\,COOH, \end{cases}$$

liefert, welche beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure ausfällt und allmählich sich in ihr Lacton, das Benzyldesmotroposantonin, umwandelt. Das *Benzylisodesmotroposantonin* bildet sich schon in geringer Menge bei der Darstellung des Benzyldesmotroposantonins. Um es unmittelbar aus dem Isodesmotroposantonin zu bereiten, erhitzt man auf dem Wasserbade einige Stunden lang eine alkoholische Lösung von Isodesmotroposantonin, Natriumalkoholat und Benzylchlorid. Es ist zu bemerken, dafs dabei sich etwas von dem vorher besprochenen Isomeren bildet. Die so dargestellte Verbindung krystallisirt in glänzenden Nadeln; Schmelzp. 81 bis 82°, ist in Aether und Alkohol leicht löslich, gar nicht in Wasser; ihr specifisches Drehungsvermögen beträgt + 136,5°. Sie löst sich ebenfalls in siedender Kalilauge. Die

---

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 348—359.

benzyldesmotroposantonige Säure erhält man durch Reduction des Benzyldesmotroposantonins mittelst Zinkstaub und Essigsäure. Sie krystallisirt in Nadeln, welche bei 121 bis 123° schmelzen. Specifisches Drehungsvermögen — 39,3°. *Benzyldextrosantonigsäureäthyl* und *benzyldextrosantonige Säure.* Durch Behandlung des Aethyl-d-santonit mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid hat Verfasser die erste der zwei genannten Verbindungen erhalten und daraus durch Verseifen die zweite. Die benzyl-d-santonige Säure konnte nicht gereinigt werden. Dasselbe gilt für die entsprechende Lävoverbindung, welche durch Reduction des Benzylisodesmotroposantonins mit Zinkstaub und Essigsäure dargestellt worden war. *Mio.*

Americo Andreocci. Ueber die Structur der santonigen Säure [1]. — Verfasser hat vor Kurzem [2] gezeigt, dafs sich das Santonin einmal durch Salzsäure und dann durch Kalihydrat bei 200° in zwei isomere Körper überführen läfst, die Desmotrop- bezw. Isodesmotropsantonin genannt werden, da sie dadurch entstehen, dafs die Ketongruppe im Naphtalinkern des Santonins durch Wasserstoffverschiebung enolisirt wird. Dafs zwei enolisirte Santonine entstehen, beruht auf stereochemischen Gründen. Aus den beiden enolisirten Santoninen lassen sich natürlich durch Reduction zwei neue santonige Säuren gewinnen, so dafs mit der aus Santonin selbst erhaltenen rechtssantonigen und inactiven santonigen Säure vier Säuren derselben Zusammensetzung entstehen, die auch sämmtlich durch schmelzendes Kali Dimethylnaphtol und Propionsäure liefern. Es zeigt sich nun weiter, dafs die Säure aus Isodesmotropsantonin der optische Antipode der r-Säure aus Santonin ist, und dafs das Drehungsvermögen beider 74° beträgt. Aequimolekulare Mengen beider Säuren geben ein racemisches Gemisch, das identisch ist mit der inactiven isosantonigen Säure aus Santonin. Da auch die desmotropsantonige Säure aus Desmotropsantonin in enger Verwandtschaft zu den drei genannten Säuren steht, besitzen wahrscheinlich alle vier Säuren dieselbe Formel:

```
            C.CH3 CH2
           /    \ /  \
      H.C /      |    \ CH2
         |       |     |               COOH.
      HOC|       |     |CH—CH<
          \      |    /               CH3
           \    / \  /
            :      CH2
          C.CH3
```

[1] Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 68—76. — [2] Gazz. chim. ital. 23, II, 468; JB. f. 1893, S. 1368 ff.; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1550.

Bei der Reduction findet demnach Aufsprengung des Lactonringes bei den Santoninen statt, und beim Santonin selbst noch der Uebergang aus der Ketoform in die Enolform. Verestert man Desmotrop- und Isodesmotropsantonin mit Jodalkyl und Natriumalkoholat, so erhält man in beiden Fällen den Enoläther, während der Lactonring vollkommen intact bleibt. Durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure wird gleichzeitig Alkyl abgespalten, und man erhält daraus die entsprechenden santonigen Säuren. Ebenso werden die alkylirten Derivate durch Zinkstaub und Eisessig in die entsprechenden alkylsantonigen Säuren übergeführt, die dann weiter durch Jodwasserstoffsäure in Jodalkyl und santonige Säuren zerfallen. Durch Einwirkung von Brom wurden ferner Bromderivate der l- und r- und der racemischen santonigen Säure erhalten, die in der Kalischmelze ebenfalls Dimethylnaphtol und Propionsäure geben. Erhitzt man r-bromsantonige Säure mit Kali nur auf 270°, so erhält man eine Dehydrosäure vom Schmelzp. 170°, wobei die Abspaltung von 2 H im Tetrahydronaphtalinkern stattfindet. Im Verlaufe der Arbeit wurden folgende Substanzen dargestellt: *Methyldesmotropsantonin*, $CH_3O.C_{12}H_{13}.CH.(CH_3).CO.O$, lange Nadeln, Schmelzp. 152°, löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser. *Aethylderivat* des *Desmotropsantonins*, Nadeln, Schmelzp. 168 bis 169°, fast unlöslich in Wasser; *Methylisodesmotropsantonin*; kleine Nadeln. Schmelzp. 111 bis 112°. *Aethylderivat*, hexagonale Tafeln, die sich im Licht oberflächlich gelb färben, Schmelzp. 82°, sehr löslich in Alkohol und Aether, löslich in Ligroin. *Aethyldesmotropsantonige Säure*, $C_2H_5O.C_{12}H_{14}CH(CH_3).COOH$, dicke, trikline Prismen, Schmelzp. 127°, unlöslich in Wasser. *Methyl-l-santonige Säure* ist äufserst leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Ligroin und schmilzt bei 116 bis 117°. Giebt mit der entsprechenden d-Säure die racemische Säure vom Schmelzp. 135 bis 135,5°. *Aethyl-l-santonige Säure*, kleine Nadeln, welche bei 120 bis 121° schmelzen. Die entsprechende *racemische Säure* schmilzt bei 144 bis 145°. *Monobrom-d- und -l-santonigsäureäthylester* schmelzen beide bei 86° und bilden dicke, trimetrische Prismen mit symmetrisch-hemiëdrischen Flächen. Die Lösung in Natronlauge wird durch Kohlensäure gefällt. Die entsprechenden freien Säuren bilden aus Aether Blättchen, die krystalläther haltig sind, der erst beim Schmelzp. 110° entweicht; das ätherfreie Product schmilzt bei 116°. Die *brom-r-santonige Säure* schmilzt bei 193 bis 195°, der zugehörige Aethylester bei 104°. *Bromdesmotropsantonige Säure*

bildet ebenfalls Blättchen mit Krystalläther, der bei 95 bis 110° entweicht. *Mr.*

Americo Andreocci. Ueber disantonige Säure [1]). — Verfasser hat früher gezeigt, dafs die d-santonige Säure durch Eisenchlorid in d-disantonige Säure übergeht nach der Gleichung:

$$2\,OH.C_{12}H_{14}CH.(CH_3).COOH + 2\,FeCl_3 = \begin{matrix} HOC_{12}H_{13}.CH.(CH_3).COOH \\ | \\ HOC_{12}H_{13}.CH(CH_3)COOH \end{matrix} + FeCl_2 + 2\,HCl.$$

Ebenso lassen sich auch die übrigen drei santonigen Säuren in die disantonigen Säuren überführen, indem man in die Lösungen der Säuren in 40proc. Essigsäure Eisenchloridlösung zutropfen läfst. So erhält man die *l-disantonige Säure* vom Schmelzp. 250 bis 250,5°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, löslich in warmem Alkohol und Eisessig. Die aus rac.-santoniger Säure und auch aus den Componenten dargestellte *rac.-disantonige Säure* schmilzt bei 243 bis 244° (bezw. 243 bis 247°). Löslichkeitsverhältnisse wie oben. Die *desmotropdisantonige Säure*, Blättchen, schmilzt bei 254 bis 255° und ist schwerer löslich als die isomeren.

	Spec. Rot.	Mol.-Gew.	Mol. Rot.
d-santonige Säure	+ 85,9	494	+ 424
d-disantonige Säure	+ 74,6	248	+ 185
	Diff. + 11,3		
l-santonige Säure	— 85,8	494	— 424
l-disantonige Säure	— 74,3	248	— 184
	— 11,5		
Desmotropsantonige Säure	— 64,5	494	— 319
Desmotropdisantonige Säure . . .	— 53,3	248	— 132
	— 11,2		

Mr.

Americo Andreocci. Ueber die Umwandlung der desmotropsantonigen Säure in l-santonige Säure [2]). — Isodesmotropsantonin, die Muttersubstanz der l-santonigen Säure, entsteht aus dem Desmotropsantonin durch Behandeln mit Kalilauge bei 200°; als jedoch derselbe Versuch mit der desmotropsantonigen Säure vorgenommen wurde, stellte sich heraus, dafs die Säure unverändert blieb. Erhitzt man dagegen die desmotropsantonige Säure auf 295 bis 305° während zweier Stunden, so geht sie unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in ein Anhydrid über. Diesem Anhydrid

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 164—166. — [2]) Daselbst, S. 259—265.

können drei verschiedene Formeln zukommen; entweder es liegt ein Anhydrid nach Art des Essigsäureanhydrids vor oder ein echter Aether, in dem das Wasser zwischen den beiden Enolgruppen austritt, oder drittens eine Enolgruppe des einen Moleküls verestert das Carboxyl eines zweiten. Das erhaltene Product erweist sich zum gröfsten Theil als in Aether löslich. Der Aetherrückstand wurde nun mit verdünnter Sodalösung in Lösung gebracht und gab beim Fällen mit Salzsäure eine Säure, die in kleinen Nadeln krystallisirte, bei 179 bis 180° schmolz und ein specifisches Drehungsvermögen von — 75,1 aufwies, also identisch war mit der l-santonigen Säure, da die desmotropsantonige Säure nur ein specifisches Drehungsvermögen von — 53,3 besitzt. Die Identität wurde ferner bewiesen durch die Ueberführung in den Aethylester, der übereinstimmend mit dem aus der l-santonigen Säure aus Isodesmotropsantonin bei 116° schmolz und mit r-Santonigsäureäthylester den racemischen Ester vom Schmelzp. 125° gab. Die vier santonigen Säuren lassen sich, wenn $+A+B=$ r und $-A-B=$ l bezeichnet wird, durch das Schema wiedergeben:

$+A+B$	r-santonige Säure,
$-A-B$	l-santonige Säure,
$+A+B-A-B$	rac.-santonige Säure,
$-A+B$	desmotropsantonige Säure.

Die molekularen Rotationen betragen:

Desmotropsantonige Säure . .	— 132	l-, r-santonige Säure	± 185
Methyldesmotropsantonige Säure	— 129	l-, r-methylsantonige Säure .	± 191
Aethyldesmotropsantonige Säure	— 130	l-, r-äthylsantonige Säure . .	± 202

Die Einführung von Alkyl verändert demnach das Drehungsvermögen sehr wenig. Die äthyldesmotropsantonige Säure wurde von Brugnatelli genauer krystallographisch untersucht. System triklin: $a:b:c = 1{,}1269:1:0{,}613$. $A = 69^0 40'$; $B = 130^0 47^0$; $C = 119^0 52'$. *Mr.*

Americo Andreocci. Ueber die vier santonigen Säuren[1]). — Ueber diese Arbeiten ist an anderer Stelle[2]) schon berichtet worden. *Min.*

E. Knoevenagel und W. Renner. Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzalacetessigester[3]). — Beim Erwärmen von Benzalacetessigester mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade entsteht das von R. Schiff[4]) auf anderem

---

[1]) Gazz. chim. ital. 25, I, 452—568. — [2]) Vgl. die drei vorhergehenden Referate, sowie diesen JB., S. 1851 ff.; ferner JB. f. 1893, S. 1368 ff.; f. 1894, S. 1550. — [3]) Ber. 28, 2994—3000. — [4]) Ber. 28, 2731; dieser JB., S. 1114.

Wege erhaltene *β-Benzyliden-γ-methylisoxazolon* (Formel I), welches sich in concentrirter Schwefelsäure unverändert löst und beim Erwärmen mit Alkalien oder beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150 bis 160° zersetzt wird. In der Kälte erhält man aus Benzalacetessigester und Hydroxylaminchlorhydrat das *Chlorhydrat* des Benzylidenmethylisoxazolons, welches weiſse Krystalle vom Schmelzp. 133 bis 134° bildet, in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, in Wasser fast unlöslich ist und sehr leicht Salzsäure abspaltet. Durch Erhitzen des Chlorhydrats mit 10 proc. Natronlauge am Rückfluſskühler entsteht eine Säure, welche aus verdünntem Alkohol oder aus Eisessig krystallisirt, bei 186° schmilzt und wahrscheinlich die labile Form der *Oximidobenzalacetessigsäure* (Formel II) darstellt.

```
     CH3.C——C:CH.C6H5              CH3.C—C:CH.C6H5
I.       ‖   |                 II.      ‥  |
         N   CO                      HO.N  COOH
          \ /
           O
```

Der Körper löst sich in Alkalien; in Wasser, Benzol und Ligroin ist er fast unlöslich, dagegen löslich in Aether, Alkohol und Eisessig; er wird durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur oder durch Erhitzen mit concentrirter wässeriger Salzsäure auf 100° in das Benzylidenmethylisoxazolon zurückverwandelt. Das Ammoniumsalz der Säure bildet weiſse Krystalle vom Schmelzp. 194 bis 196°, ist in Wasser löslich, in Aether, Ligroin, Benzol und Alkohol unlöslich. — Durch Behandlung von Benzalacetessigester mit freiem Hydroxylamin erhält man einen Körper, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unscharf bei 104 bis 106° schmilzt, in Alkohol, Benzol und Ligroin löslich, in Wasser und Aether fast unlöslich ist und durch alkoholische Salzsäure oder durch Phosphorpentachlorid in das Benzylidenmethylisoxazolonchlorhydrat übergeführt wird. *Min.*

G. Casella. Krystallographische und optische Untersuchung des β-Cuminuramidocrotonäthers [1]. — Nach den Messungen des Verfassers gehören die aus alkoholischer Lösung erhaltenen Krystalle des bei 164 bis 165° schmelzenden *β-Cuminuramidocrotonäthers*, $C_{17}H_{22}N_2O_3$, dem monoklinen Krystallsystem an. Das Axenverhältniſs ist $a:b:c = 1,3514:1:1,4265$; der Winkel $\beta = 89^{\circ}24'$. Die Krystalle sind nach der Basis tafelförmig, sie sind durchsichtig, glasglänzend und zeigen muscheligen Bruch. *Wt.*

---

[1] Giornale di Min. Christ. e Petr. d. Sansoni 3, 255; Zeitschr. Kryst. 24, 303—304; Chem. Centr. 66, II, 755.

Richard Möhlau. Die Constitution der β-Naphtolcarbonsäure [1]). — Während die Frage, ob in der β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzp. 216° eine o-Carbonsäure vorliegt, längst zu Gunsten dieser Auffassung entschieden ist, ist die Frage, ob eine 2,1- oder 2,3-Oxycarbonsäure vorliegt, erst in neuerer Zeit der Lösung näher gerückt. Rabe [2]) hat nämlich gezeigt, dafs die bei 156 bis 157° schmelzende β-Naphtolcarbonsäure sich in α-Naphtoësäure überführen läfst, in ihr also die Carboxylgruppe sicher in 1 steht. Daraus würde für die Säure vom Schmelzp. 216° die Stellung 2,3 folgen, eine Annahme, die auch mit den Beobachtungen von v. Kostanecki und Kernbaum [3]) und denen des Verfassers übereinstimmen. Die ersteren haben nämlich gefunden, dafs die 1,2-Säure mit α-Diazobenzolchlorid und mit salpetriger Säure das Carboxyl abspaltet, während die zweite Säure Benzolazo-β-oxynaphtoësäure bezw. Nitroso-β-oxynaphtoësäure liefert. Verfasser hat nun weiterhin gefunden, dafs die durch Einwirkung von Diazonaphtalinchlorid auf die höher schmelzende Säure entstehende Naphtalinazo-β-oxynaphtoësäure, als auch die Nitroso-β-oxynaphtoësäure bei der Reduction dieselbe Amido-β-oxynaphtoësäure liefert, die dann mit verdünnter Säure in eine Dioxynaphtoësäure übergeht, die sich als identisch mit der β-Naphtohydrochinoncarbonsäure vom Schmelzp. 207° erwiesen hat. Diese Säure ist aber sicher eine o-Dioxyverbindung von der Constitution:

OH
—OH
COOH

Erhitzt man ferner β-Naphtolcarbonsäure (216°) mit wässerigem Ammoniak auf 260 bis 280°, so erhält man *β-Amidonaphtoësäure* vom Schmelzp. 211 bis 212° in gelben, glänzenden Blättchen. Diese Amidoverbindung liefert mit Permanganat Phtalsäure, läfst sich diazotiren und über die Diazoverbindung nach Gattermann in β-Naphtoësäure

COOH

vom Schmelzp. 181 bis 182° überführen. Aus beiden Versuchsreihen geht die 2:3-Stellung in der β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzp. 216° mit Sicherheit hervor. *Mr.*

[1]) Ber. 26, 3065—3067. — [2]) Ber. 22, 392; JB. f. 1889. S. 1787 f. — [3]) Ber. 26, 2897; JB. f. 1893, S. 1338.

R. Möhlau. Zur Constitutionsfrage der 2,3-Oxynaphtoësäure und ihrer Derivate [1]). — Verfasser wies darauf hin, dafs von den isomeren Naphtolcarbonsäuren die 2,3-Oxynaphtoësäure durch ihre gelbe Farbe auffällt und dafs auch alle Abkömmlinge von ihr, welche durch Ersatz des Wasserstoffs der Carboxylgruppe entstehen, so die neutralen Alkalisalze und Ester, gelb bezw. gelblich gefärbt sind, während farblose Verbindungen aus ihr entstehen, wenn in der Hydroxylgruppe oder in den beiden salzbildenden Gruppen der Wasserstoff ersetzt wird, indem z. B. die Acetyloxynaphtoësäure und das basische Natriumsalz, $C_{10}H_6(ONa)COONa$, farblos sind. Dies gilt noch in erhöhtem Mafse für die durch Ersatz von Kernwasserstoff durch chromophore Gruppen aus der 2,3-Oxynaphtoësäure hervorgehenden Verbindungen. Die 1,2-Amidooxy-3-naphtoësäure, die 1,2-Dioxy-3-naphtoësäure und deren Ester sind gelb, während die Diacetyl-1,2-dioxy-3-naphtoësäure farblos ist. Auch die 2,6-, 2,7- und 2,8-Dioxy-3-naphtoësäure, die 2,8-Dioxy-3-naphtoë-6-sulfosäure und die 2,6,8-Trioxy-3-naphtoësäure haben gelbe Farbe. Verfasser sucht die gelbe Farbe nun durch die Annahme einer Carbonylgruppe neben dem die Carboxylgruppe tragenden Kohlenstoffatom in den Molekülen dieser gelbgefärbten Verbindungen zu erklären, wonach die ββ-Naphtolcarbonsäure nicht 2,3-Oxynaphtoësäure, sondern Dihydro-2-keto-3-naphtoësäure und die β-Naphtohydrochinoncarbonsäure nicht 1,2-Dioxy-3-naphtoësäure, sondern Dihydro-1-oxy-2-keto-3-naphtoësäuse wäre u. s. w. Die Acetylverbindung, das basische Natriumsalz der 2,3-Oxynaphtoësäure und alle diejenigen Verbindungen aber, bei deren Bildung das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe betheiligt ist, würden als normale Oxycarbonsäurederivate erscheinen und demnach farblos sein. Die 2,3-Amidonaphtoësäure, welche ebenfalls gelb gefärbt ist und deren Aethyläther auch gelbe und das Natriumsalz gelbliche Farbe besitzen, während ihre mineralsauren Salze und ihre Acetylverbindung ganz farblos sind, besitzt nach dieser Auffassung des Verfassers die Constitution einer Dihydro-2-ketimido-3-naphtoësäure. Von dieser desmotropen Form dürften ihr Aethyläther und die goldgelbe Phenyl-2-amido-3-naphtoësäure [β-Anilido-β-naphtoësäure von Schöpf [2])] abzuleiten sein, während den mineralsauren Salzen und der Acetylverbindung der 2,3-Amidonaphtoësäure die normale Amidonaphtoësäure zu Grunde liegt. *Wt.*

C. Gräbe und P. Schestakow. Ueber Diphenylmethylolid

[1]) Ber. 28, 3100—3101. — [2]) Ber. 25, 2741; JB. f. 1892, S. 2015 ff.

[Lacton der o-Oxydiphenyl-o-carbonsäure[1])]. — Die Verfasser erhielten das *o-Aminofluorenon*, $C_{13}H_9NO$, aus dem nach den Angaben von Wegerhoff[2]) dargestellten *Amid der Fluorenoncarbonsäure* in folgender Weise: Gleiche Gewichtsmengen feingepulverter Fluorenoncarbonsäure und Phosphorpentachlorid wurden Anfangs mäfsig, danach auf 130 bis 140° erhitzt, bis das Phosphoroxychlorid abdestillirt war. Das so gebildete Chlorid wurde in Benzol gelöst, in die Lösung Ammoniak eingeleitet, solange sich ein Niederschlag bildete, derselbe abfiltrirt und nach dem Abdestilliren des Benzols der Niederschlag sammt dem Destillationsrückstande mit ammoniakhaltigem Wasser erwärmt, abfiltrirt und ausgewaschen. Der aus reinem, bei 230° (corr.) schmelzendem Amid der Fluorencarbonsäure (10 g) bestehende Niederschlag wurde mit Wasser zu einem feinen Brei angerührt und derselbe mit einer aus 15 g Aetzkali, 200 g Wasser und 7,2 g Brom erhaltenen Hypobromitlösung versetzt. Nach 2- bis 2½ stündigem Stehen wurde von einem ausgeschiedenen Nebenproduct abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade erwärmt, bis die jetzt erfolgende Ausscheidung von Aminofluorenon nicht mehr zunahm. Das so gewonnene *o-Aminofluorenon* krystallisirt in langen, feinen, intensiv rothgelb gefärbten, bei 138° (corr.) schmelzenden und fast ganz unzersetzt destillirenden, in kaltem Wasser kaum, in heifsem Wasser wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslichen Nadeln. Es mufs in reinem Zustande in Aether vollständig löslich sein und besitzt den Charakter einer schwachen Base. Das *Chlorhydrat* besitzt hellgelbe Farbe, ist in heifser, concentrirter Salzsäure ziemlich leicht, in Aether und Benzol nicht löslich und wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. Das *Sulfat* ist ebenfalls hellgelb gefärbt und wird durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt. Salpetrige Säure verwandelt das o-Aminofluorenon in ein Diazoderivat, welches durch siedendes Wasser in *Oxyfluorenon* übergeführt wird. Beim ½ stündigen Erhitzen mit Aetzkali (4 Thle.) auf 260° verwandelt das o-Aminofluorenon (1 Thl.) sich fast quantitativ in das bei 293° schmelzende *Phenanthridon*, $C_{13}H_9NO$. Das bei der Darstellung des o-Aminofluorenons zuerst entstehende Nebenproduct besteht aus einer stickstoffhaltigen, hoch schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol sehr schwer löslichen und sehr schwer krystallisirbaren Substanz, welche bei der Destillation ein Gemisch von Amino-

[1]) Ann. Chem. 284, 306—324. — [2]) Daselbst 252, 30; JB. f. 1889, S. 1147 ff.

fluorenon und Cyanfluorenon giebt. Dasselbe wird mit Salzsäure behandelt, wobei das Aminofluorenon in Lösung geht und das so von demselben getrennte *Cyanfluorenon*, $C_{14}H_7NO$, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben, bei 244° schmelzenden, in Aether und Benzol ziemlich leicht, in Alkohol schwer, in Alkalien und Säuren nicht löslichen Nadeln erhalten. Dasselbe bildet sich auch, wenn man das Amid der Fluorenoncarbonsäure der Destillation oder Sublimation unterwirft, und wird beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 90 Proc. im Wasserbade leicht in das Fluorenoncarbonsäureamid zurückverwandelt. Durch Behandeln mit Natriumnitrit (3,6 g) in wässeriger Lösung wird das zuerst mit concentrirter Salzsäure (30 ccm) übergossene und dann mit Wasser (300 ccm) und etwas Eis versetzte o-Aminofluorenon in das *o-Oxyfluorenon*, $C_{13}H_8O_2$, übergeführt, welches durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen aus dieser Lösung sofort rein erhalten wird. Es ist orangeroth gefärbt, schmilzt bei 249° (corr.), läfst sich gut sublimiren und destillirt unzersetzt. In kaltem Wasser ist es nicht, in heifsem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Auch in Alkalien ist es leicht, in Alkalicarbonaten erst beim Erwärmen löslich und wird durch Kohlensäure aus diesen Lösungen wieder ausgefällt. Seine Alkalisalze sind intensiv dunkelroth gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es in ein Gemisch von 2,2'- und 2,6-Oxydiphenylcarbonsäure übergeführt, von denen die erstere dem *Diphenylmethylolid* entspricht. Doch entsteht bei der Schmelze stets die 2,6-Oxydiphenylcarbonsäure in erheblich gröfserer Menge. Das *Diphenylmethylolid*, $C_{13}H_8O_2$, läfst sich auf dreierlei verschiedene Weise erhalten, einmal aus Oxyfluorenon, ferner aus Salicylsäure und endlich aus Anthranilsäure. Behufs seiner Darstellung aus Oxyfluorenon wird dieses (1 Thl.) mit Aetzkali 1/2 Stunde auf 270° erhitzt, nachdem die Masse hellgelbe Farbe angenommen, die Schmelze nach genügendem Erkalten in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure übersättigt und der sich ausscheidende Niederschlag abfiltrirt und nur einmal mit wenig Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Aether neutralisirt und der Aetherrückstand sammt dem Niederschlage kalt mit Natriumcarbonatlösung behandelt, wobei 2,6-Oxyphenylcarbonsäure sich löst, während das Diphenylmethylolid zurückbleibt. Für die Darstellung des Diphenylmethylolids aus Salicylsäure verfährt man nach dem von R. Richter[1]) für die Darstellung des *Oxy-*

[1]) J. pr. Chem. [2] 28, 294; JB. f. 1883, S. 985 ff.

diphenylenketons durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Natriumsalicylat angegebenen Verfahren, da es sich herausgestellt hat, dafs dieses *Oxydiphenylenketon* mit dem Diphenylmethylolid identisch ist. Endlich kann man auch nach Griefs[1]) das Diphenylmethylolid aus Anthranilsäure folgendermafsen erhalten: Zu einer Lösung von Anthranilsäure in möglichst wenig Alkohol giebt man allmählich etwas mehr als 1 Mol. concentrirter Schwefelsäure, läfst zu dieser vermittelst einer Kältemischung abgekühlten Flüssigkeit unter Umrühren 1 Mol. Natriumnitrit in concentrirt wässeriger Lösung zufliefsen, filtrirt von dem ausgeschiedenen Natriumsulfat ab und versetzt das Filtrat mit Aether, wobei sich das Sulfat der o-Diazobenzoësäure ausscheidet. Dasselbe (1 Thl.) wird nach dem Trocknen mit Phenol (2 bis 3 Thle.) auf dem Wasserbade erwärmt und nach beendeter Stickstoffentwickelung das Product zur Entfernung des überschüssigen Phenols in einer Porcellanschale mit viel Wasser gekocht. Die zurückbleibende ölige, stark braun gefärbte Masse wird kalt mit einer 10proc. Natriumcarbonatlösung durchgerührt, wobei das *Diphenylmethylolid* ungelöst bleibt. Es wird zur Entfernung der letzten Spuren von Phenol nochmals mit Wasser gekocht und so lange aus Alkohol umkrystallisirt, bis es bei 92° schmilzt. Die Natriumcarbonatlösung enthält zwei andere Verbindungen, nämlich *Phenylsalicylsäure* und *2,4'-Oxydiphenylcarbonsäure*, die sich bei diesem Procefs neben dem Diphenylmethylolid bilden, und deren Trennung weiter unten angegeben ist. Für die Darstellung des Diphenylmethylolids eignet sich diese letzte Methode am besten. Das so gewonnene *Diphenylmethylolid* schmilzt bei 92,5° (corr.), ist in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in Nadeln. In Alkalien löst es sich schon in der Kälte ziemlich leicht, in Alkalicarbonaten erst beim Erwärmen und wird aus diesen Lösungen durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Selbst bei 0° konnte die entsprechende Oxydiphenylcarbonsäure nicht erhalten werden. Dagegen wurde das *Silbersalz* dieser Säure, $C_{13}H_9O_3Ag$, durch Lösen des Diphenylmethylolids in der genau berechneten Menge Aetzkali und Fällen der Lösung mit Silbernitrat als weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten. Beim Kochen von Diphenylmethylolid mit Kalkwasser erhält man das von R. Hirsch[2]) neben p-Oxydiphenyl aus Diazobenzolchlorid und Phenol gewonnene, in farblosen Nadeln oder

[1]) Ber. 21, 981; JB. f. 1888, S. 1246 ff. — [2]) Ber. 23, 3710; JB. f. 1890, S. 1055.

Säulen krystallisirende, bei 53° schmelzende, mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtige, in kaltem Wasser kaum, in heifsem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliche *o-Oxydiphenyl.* Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° wird das Diphenylmethylolid nicht verändert. Die, wie schon erwähnt, beim Schmelzen von Oxyfluorenon mit Kalihydrat in überwiegender Menge entstehende und beim Behandeln des Reactionsproductes mit Natriumcarbonat in Lösung gehende *2,6-Oxydiphenylcarbonsäure*, $C_{13}H_{10}O_3 . H_2O$, scheidet sich aus dieser Lösung auf Säurezusatz aus. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser etwas leichter, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° entweicht und schmilzt im wasserfreien Zustande bei 154° (corr.). Beim Behandeln der Säure mit Kalkmilch im Ueberschufs erhält man ein Dicalciumsalz, welches beim Einleiten von Kohlensäure die Hälfte des Calciums verliert und so das in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche *Calciumsalz*, $(C_{13}H_9O_3)_2Ca$, giebt. Weder beim Erhitzen für sich, noch mit Wasser auf 180 bis 200°, noch durch Einwirkung von Acetylchlorid läfst die 2,6-Oxydiphenylcarbonsäure sich in Diphenylmethylolid verwandeln. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie schon in der Kälte in Oxyfluorenon zurückverwandelt. Beim Erhitzen mit Kalkhydrat liefert sie das oben beschriebene, bei 53° schmelzende *o-Oxydiphenyl.* Der durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure dargestellte *Methyläther*, $C_{14}H_{12}O_3$, schmilzt bei 84 bis 85°, der in gleicher Weise erhaltene *Aethyläther* bei 111°. Unterwirft man das Ammoniumsalz der 2,6-Oxydiphenylcarbonsäure der trockenen Destillation, so erhält man unter Entweichen von Ammoniak die freie Säure. Erhitzt man dasselbe aber fünf bis sechs Stunden im geschlossenen Rohr auf 250 bis 260°, so entsteht das *Amid*, welches aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, bei 262 bis 263 schmilzt und in Alkohol leicht, in Aether und Benzol weniger, in Wasser nicht löslich ist. In Alkalien und Alkalicarbonaten ist es ebenfalls löslich und wird durch Kohlensäure aus diesen Lösungen wieder ausgefällt. Die endlich bei der Darstellung des Diphenylmethylolids aus Anthranilsäure nach den Angaben von Griefs (l. c.) aufser diesem noch neben der Phenylsalicylsäure entstehende *2,4'-Oxydiphenylcarbonsäure*, $C_{13}H_{10}O_3$, läfst sich von derselben durch Benzol trennen, worin sie gar nicht, die Phenylsalicylsäure aber sehr leicht löslich ist. Auch durch Krystallisation aus Wasser gelingt die Trennung der beiden Säuren, indem die Phenylsalicylsäure

in heifsem Wasser nur sehr wenig, die 2,4'-Oxydiphenylcarbonsäure darin aber ziemlich leicht löslich ist. Die so gereinigte 2,4'-Oxydiphenylcarbonsäure schmilzt bei 206,5° (corr.) und giebt beim Erhitzen mit Kalkhydrat bei 161° schmelzendes und in farblosen Nadeln krystallisirendes *p-Oxydiphenyl*, dessen *Acetylderivat* [1]) bei 88 schmilzt. *Wt.*

Felix Muhr. Ueber eine Gesetzmäfsigkeit bei der Spaltung aromatischer Ketonsäuren [2]). — Die s-β-Trimethylbenzoylpropionsäure wird, wie V. Meyer [3]) gefunden hat, durch Jodwasserstoff in Mesitylen und Bernsteinsäure gespalten. Verfasser wurde veranlafst, diese Erscheinung an homologen Verbindungen näher zu studieren und zu untersuchen, ob die Spaltung auch bei anderen Radicalen eintrete. Die Säuren wurden nach dem Burker'schen, von Claus modificirten Verfahren [4]) durch Einwirkuug von Bernsteinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf den in der achtfachen Menge Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff dargestellt; die Spaltung wurde durch fünfstündiges Erhitzen mit Salzsäure auf 150° vorgenommen. *Benzoylpropionsäure* und *p-Methylbenzoylpropionsäure* (weifse Nadeln aus Toluol, Schmelzp. 117°) geben keine Spaltung. Die *m-Dimethylbenzoylpropionsäure* krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 106° und giebt bei der Spaltung m-Xylol. Die *o-Dimethylbenzoylpropionsäure* (weifse Nadeln vom Schmelzp. 105°) giebt bei der Spaltung nur Spuren von o-Xylol. Die *p-Dimethylbenzoylpropionsäure* krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 62° (Claus giebt Schmelzp. 84° an), giebt bei der Spaltung p-Xylol. Die *s-Trimethylbenzoylpropionsäure* (Nadeln vom Schmelzp. 106°) liefert Mesitylen; aus der *as-Trimethylbenzoylpropionsäure* (weifse Nadeln vom Schmelzp. 98°) entsteht bei der Spaltung Pseudocumol, aus der *Tetramethylbenzoylpropionsäure* (weifse Blättchen vom Schmelzp. 117°) Durol, aus der *Pentamethylbenzoylpropionsäure* (weifse Blättchen vom Schmelzp. 104°) Pentamethylbenzol, aus der *p-Methylisopropylbenzoylpropionsäure* (weifse Blättchen vom Schmelzp. 70°) Cymol. Die *Aethylbenzoylpropionsäure* (weifse Nadeln vom Schmelzp. 90°) liefert nur Spuren von Aethylbenzol, die *o-Methyläthylbenzoylpropionsäure* (weifse Nadeln vom Schmelzp. 78°) Spuren von Methyläthylbenzol, die *Isopropylbenzoylpropionsäure* (weifse Nadeln vom Schmelzp. 72°) Spuren von Cumol. *Schlufsergebnifs.* Aus

---

[1]) Siehe J. Kaiser, Ann. Chem. **257**, 102; JB. f. 1890, S. 1943 ff. — [2]) Ber. **28**, 3215—3218. — [3]) Ber. **28**, 1270; dieser JB., S. 1710. — [4]) Ber. **20**, 1375; JB. f. 1887, S. 2073 ff.

obigen Resultaten ergiebt sich, dafs bei denjenigen Säuren, bei denen die Zersetzung in den betreffenden Kohlenwasserstoff und Bernsteinsäure gelingt, die das Carboxyl enthaltende Seitenkette neben einer oder zwischen zwei Alkylgruppen steht; die Säuren, bei denen das nicht der Fall ist, werden nicht, oder nur in ganz geringem Mafse gespalten. Am auffallendsten zeigt sich diese Erscheinung bei den drei Dimethylbenzoylpropionsäuren. So spaltet die vom o-Xylol sich ableitende Säure I sich nur in ganz geringem Mafse, während die vom m- und p-Xylol herstammenden Säuren II und III beinahe die berechnete Menge Xylol ergaben.

I. CH_3, CH_3, $CO.CH_2.CH_2.COOH$

II. CH_3, CH_3, $CO.CH_2.CH_2.COOH$

III. CH_3, $CO.CH_2.CH_2.COOH$, CH_3

In allen Fällen zeigt sich, dafs die Gruppe $CO.CH_2.CH_2.COOH$ viel fester an den Benzolkern gebunden ist, wenn keine Alkylgruppe neben ihr steht. *Min.*

H. Limpricht. Ueber die p-Toluyl-o-benzoësäure und Benzophenondicarbonsäure [1]). — Die bereits von Friedel und Crafts [2]) aus Phtalsäureanhydrid, Toluol und Chloraluminium dargestellte *p-Toluyl-o-benzoësäure*, $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.COOH$, krystallisirt wasserfrei und nicht, wie diese Chemiker angeben, mit 1 Mol. Wasser. Die Säure schmilzt bei 138 bis 139° (Friedel und Crafts fanden 146°) und liefert beim Erhitzen mit Kalk das bekannte p-Tolylphenylketon. — *Benzophenondicarbonsäure*, $CO(C_6H_4CO_2H)_2 + H_2O$, bildet sich bei der Oxydation der p-Toluyl-o-benzoësäure mit Kaliumpermanganat, krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln und schmilzt wasserfrei bei 239°. Der *Methylester*, $CO(C_6H_4CO_2CH_3)_2$ (säulenförmige Krystalle), schmilzt bei 107°, das *Chlorür*, $CO(C_6H_4COCl)_2$ (prismatische Krystalle), bei 110°. Die Säure liefert mit Essigsäureanhydrid bei 140° die Verbindung $CO(C_6H_4.CO_2.C_2H_3O)_2$, die aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzp. 182° krystallisirt. Das Chlorür liefert mit Zinkäthyl in ätherischer Lösung das *Keton*, $CO(C_6H_4COC_2H_5)_2$, das aus Weingeist in säulenförmigen Krystallen vom Schmelzp. 105° anschiefst. *Min.*

R. Anschütz und W. F. Montfort. Ueber die Umwandlung von Benzalacetophenon in α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure [3]). —

---

[1]) Ber. 28, 1134—1135. — [2]) JB. f. 1888, S. 834 ff. — [3]) Ber. 28, 63—64; Ann. Chem. 284, 1—7.

Die Verfasser erhielten das von Claisen und Claparède[1]) schon aus Benzalacetophenon dargestellte *β-Phenyl-β-chloräthylphenylketon*, C_6H_5–CHCl–CH_2–COC_6H_5, durch Sättigen eines Gemisches von Acetophenon (100 g) und Benzaldehyd (88 g) unter Kühlung mit trockenem Salzsäuregas, Zusatz von Eisessig (20 ccm) zu dem Reactionsproducte und nochmaliges Sättigen mit Salzsäure. Das ausgeschiedene, gechlorte Keton, $C_{16}H_{14}O_3$, wurde abgesaugt, erst mit Wasser und dann mit wenig 50 proc. Alkohol gewaschen und in der Weise in das Cyanid umgewandelt, dafs es (50 g) in einer warmen Lösung von 96 proc. Alkohol (500 g) in der Wärme mit einer Lösung von Cyankalium (20 g) in Wasser (200 g) versetzt, die trüb gewordene Flüssigkeit nach fünf Minuten langem Stehen auf 60° erwärmt und dann erkalten gelassen wurde. Nach 12 stündigem Stehen hat sich das in verdünntem Alkohol schwer lösliche *α-Phenyl-β-benzoylpropionsäurenitril*, C_6H_5–CH(CN)$CH_2COC_6H_5$, krystallinisch abgeschieden, das man nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in grofsen, durchsichtigen, bei 127,5° unzersetzt schmelzenden, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Wasser schwer löslichen Blättchen erhält, die sich beim Uebergiefsen mit Schwefelsäure oder rauchender Salzsäure roth färben. Durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen mit dem zehnfachen Gewichte Salzsäure vom spec. Gew. 1,12 auf dem Wasserbade wird das Nitril in die *α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure*, C_6H_5.CH(COOH)–CH_2 –COC_6H_5, verwandelt, welche nach dem Lösen in Sodalösung, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol kleine, durchsichtige, bei 153° schmelzende, in kaltem Wasser kaum, in heifsem Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht lösliche Prismen bildet. Das *Silbersalz*, $C_{16}H_{13}O_3Ag$, krystallisirt in langen Prismen, das *Baryumsalz*, $(C_{16}H_{13}O_3)_2Ba$. H_2O, in weifsen, in Wasser leicht löslichen Nädelchen. Das *Calciumsalz*, $(C_{16}H_{13}O_3)_2Ca . H_2O$, in zu Warzen vereinigten Nädelchen. Der *Methyläther* schmilzt bei 104 bis 105° und der *Aethyläther* bei 37°. Durch Reduction mit Natriumamalgam wird die α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure in wässeriger Lösung in das *αγ-Diphenylbutyrolacton*, $C_{16}H_{14}O_2$, übergeführt, welches, aus Aether krystallisirt, in weifsen, bei 103 bis 103,5° schmelzenden Nädelchen erscheint und sich in alkoholischer Kalilauge löst. Bei dem Versuche, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure die Acetylverbindung derselben zu gewinnen, wurden zwei Verbindungen, eine in Essigsäureanhydrid

[1]) Ber. 14, 2463; JB. f. 1881, S. 623.

und Eisessig schwer lösliche und bei 288° schmelzende und eine in Essigsäureanhydrid, sowie auch in Alkohol, Aether und Benzol lösliche, bei 109 bis 110° schmelzende, erhalten. Die letztere erwies sich als das *αγ-Diphenylcrotolacton*, $C_{16}H_{12}O_2$. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure in alkoholischer Lösung entsteht anscheinend ein Additionsproduct beider Körper, welches sich bei 85° zersetzt und beim Behandeln mit Essigsäure in alkoholischer Lösung unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser sich in eine beständige *Verbindung* $C_{22}H_{18}N_2O$ umwandelt, die aus Alkohol in farblosen, stark lichtbrechenden, bei 123,5° schmelzenden Krystallbüscheln krystallisirt und wahrscheinlich als *1,3-Diphenyl-n-phenylpyridazolon* aufzufassen ist. Hiernach zeigt die α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure in ihrem Verhalten grofse Aehnlichkeit mit der Lävulinsäure und der aus Mesityloxyd dargestellten Mesitonsäure [1]); sie ist isomer mit der von V. Meyer und Oelkers [2]) entdeckten β-Phenyl-β-benzoylpropionsäure (Desylessigsäure), und damit sind die beiden der Theorie nach denkbaren Phenyl-β-benzoylpropionsäuren, die beide ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, bekannt. Während es beim Mesityloxyd weder gelang, das reine Salzsäureadditionsproduct, noch das daraus zunächst entstehende Nitril zu fassen, ist vom Benzalacetophenon bis zu der α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure jedes Zwischenproduct bekannt. Ebenso wie das Mesityloxyd und das Benzalacetophenon werden sich auch noch andere Verbindungen verhalten, in welchen die Gruppe –CH=CH–CO– an Kohlenstoffatome gebunden vorkommt. *Wt.*

Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

C. Kühn. Ueber eine neue Bildungsweise der Veratrumsäure aus Hemipinsäure [3]). — Verfasser erhielt bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit und Alkali auf das zuerst von Liebermann [4]) dargestellte Hemipinimid Dimethoxyanthranilsäure, aus welcher durch Eliminirung der Aminogruppe Veratrumsäure gewonnen wurde. Das Hemipinimid (10 g) wurde unter Kühlung in einer Lösung von Natriumhydroxyd (22,5 g) in Wasser (75 ccm) gelöst, die Lösung mit 4,5 proc. Natriumhypochloritlösung (58,5 g) versetzt,

---

[1]) Ann. Chem. 247, 99; JB. f. 1888, S. 1891 ff.; siehe auch JB. f. 1881, S. 608; f. 1882, S. 754. — [2]) Ber. 21, 135; JB. f. 1888, S. 691 ff. — [3]) Ber. 28, 809—811. — [4]) Ber. 19, 2278; JB. f. 1886, S. 1483.

nnd die so erhaltene Lösung 15 Minuten auf dem Wasserbade bei 60° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure neutralisirt, und die dabei sich ausscheidende Dimethoxyanthranilsäure aus Wasser umkrystallisirt. Die so gewonnene *Dimethoxyanthranilsäure (v - Aminoveratrumsäure)*, $\underset{[3.4]}{(CH_3O)_2}C_6H_2(\underset{[2]}{-NH_2}, \underset{[1]}{-COOH})$, bildet farblose, bei 181 bis 183° schmelzende, in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Alkalien und verdünnten Mineralsäuren lösliche Nadeln. Das *salzsaure Salz*, $C_9H_{11}NO_4.HCl$, ist in Eisessig und Wasser löslich und krystallisirt in Nadeln. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird die Dimethoxyanthranilsäure in die farblose, bei 188 bis 190° schmelzende, in Alkohol, Eisessig und Wasser leicht, in Benzol nicht lösliche Nadeln darstellende *Acetylaminoveratrumsäure*, $(CH_3O)_2C_6H_2-COOH-(NH-COCH_3)$, übergeführt. Zur Eliminirung der Aminogruppe aus der Aminoveratrumsäure wurde concentrirte Schwefelsäure (2 Mol.) in das doppelte Volumen absoluten Alkohols eingegossen, alkoholisches Aethylnitrit ($2^1/_2$ Mol.) hinzugefügt und in die auf 0° abgekühlte Lösung allmählich die sehr fein zerriebene Dimethoxyanthranilsäure (1 Mol.) eingetragen. Nach halbstündigem Stehen wurde das Gemisch erwärmt, bis kein Stickstoff mehr entwich, und der Alkohol dann abgedämpft. Der hinterbleibende Rückstand erwies sich als *Veratrumsäure*, $C_9H_{10}O_4$, welche aus Benzol in Nadeln krystallisirt, bei 175 bis 177° schmilzt, in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform löslich und sublimirbar ist. Die sublimirte Säure schmilzt bei 179°. *Wt.*

G. Gregor. Ueber die Einwirkung von Jodäthyl auf β-resorcylsaures Kalium [1]). — Verfasser erhielt bei der Einwirkung von Jodäthyl auf β-resorcylsaures Kalium in alkoholischer Lösung als Hauptproduct eine bisher nicht dargestellte monoäthylirte Säure. Reine Resorcylsäure [2]) (40 g) und Aetzkali (90 g) wurden in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl (250 g) versetzt und drei bis vier Stunden, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, gekocht. Danach wurden nochmals 90 g Aetzkali in dem Reactionsproducte aufgelöst, 250 g Jodäthyl hinzugegeben und wieder bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser behandelt, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether extrahirt, der Aetherrückstand mit alkoholischer Kalilauge gekocht, der gröfste Theil

[1]) Monatsh. Chem. 16, 881—892; Wien. Akad. Ber. 104, IIb, 747—758. — [2]) A. Bistrzycki und St. v. Kostanecki, Ber. 18, 1984; JB. f. 1885, S. 1648.

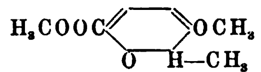
des überschüssigen Kalis mit verdünnter Schwefelsäure abgestumpft, der Alkohol danach abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die schwach alkalische wässerige Lösung mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterliefs beim Verdunsten ein rothbraunes, aromatisch riechendes Oel, aus welchem sich dünne, nadelförmige Krystalle abschieden, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol in Form von sehr schönen, langen, biegsamen, feinen, seideglänzenden, asbestartigen, bei 54° schmelzenden Nadeln erhalten wurden, deren Natur aber noch nicht aufgeklärt ist. In dem von den Krystallen getrennten Oele wurde das Vorhandensein von *Diäthylresorcin* nachgewiesen und Verfasser glaubt die Bildung der in dem Aetherrückstand enthaltenen, neutralen Körper dadurch erklären zu müssen, dafs ein Theil der Resorcylsäure bei dem Erhitzen in alkoholischer Lösung Kohlensäure verloren hat, wodurch Resorcin entstand, das bei der Einwirkung von Jodäthyl in äthylirte Resorcine übergeführt wurde. Aus der wässerigen, schwach alkalischen, mit Aether extrahirten Lösung wurde durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure eine Säure abgeschieden, welche als *Monoäthyl-β-resorcylsäure*, $C_9H_{10}O_4$, erkannt wurde. Dieselbe krystallisirt aus Benzol in weifsen, bei 154° schmelzenden, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leichter löslichen Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist sie kaum flüchtig. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rosenrothe Färbung, welche nach einigem Stehen in Violett übergeht. Das *Natriumsalz*, $C_9H_9O_4Na.H_2O$, bildet Schuppen, das *Baryumsalz*, $(C_9H_9O_4)_2Ba$, erscheint in kleinen, strahlenförmig gruppirten, nadelförmigen Kryställchen. Das *Silbersalz* hat die Formel $C_9H_9O_4Ag.10H_2O$ und das *Bleisalz* die Formel $(C_9H_9O_4)_2Pb.8H_2O$. Die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Zinksulfat einen weifsen, mit Mercuriacetat ebenfalls einen weifsen, mit Nickelsulfat einen grünen, mit Kupfersulfat einen grünlichweifsen, und mit Eisenchlorid einen dunkelrothbraunen Niederschlag. *Wt.*

A. G. Perkin. Derivate der β-Resorcylsäure[1]). — Verfasser fand, dafs *β-Resorcylsäure* beim 50 stündigen Kochen mit einer mit Jodmethyl im Ueberschufs versetzten Lösung der berechneten Menge Natriummethylat in Methylalkohol nicht in den Dioxymethylresorcylsäure-Methyläther, $C_6H_5(OCH_3)_2COOCH_3$, sondern in eine *Verbindung* $(CH_3)C_6H_2(OCH_3)(OH)COOCH_3$ übergeführt wird, welche schöne, lange, farblose, bei 76 bis 77° schmelzende,

[1]) Chem. Soc. J. 67, 990—999.

in heiſsem Alkohol leicht, in Petroläther schwer, in Alkalien in der Kälte nicht lösliche Nadeln bildet und als *Monomethylverbindung des Methyl-β-resorcylsäure-Methylesters* aufzufassen ist, da sie beim Verseifen mit verdünntem Alkali die Monomethylverbindung der *Methyl-β-resorcylsäure*, $(CH_3)C_6H_2(OCH_3)(OH)COOH$, liefert. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol und Toluol in farblosen, unter Zersetzung bei 210° schmelzenden, in Alkohol leicht, in Wasser und Toluol schwer löslichen Nadeln, giebt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung und findet sich neben der bei 151° schmelzenden *Monomethylverbindung der β-Resorcylsäure*, $C_6H_3(OCH_3)(OH)COOH$, auch in der alkalischen Lösung, aus welcher die Monomethylverbindung des Methyl-β-resorcylsäure-Methyläthers mit Aether extrahirt wird. Während bei der Methylirung der β-Resorcylsäure eine Methylgruppe in den Benzolkern eintritt, ist dies bei der Aethylirung der β-Resorcylsäure nicht der Fall. Kocht man β-Resorcylsäure in einer Lösung der berechneten Menge Natriumäthylat in Aethylalkohol mit Jodäthyl im Ueberschuſs, erhält man die *Monoäthylverbindung des β-Resorcylsäure-Aethyläthers*, $C_6H_3(OC_2H_5)(OH)COOC_2H_5$, in langen, farblosen, bei 53° schmelzenden, in Alkohol leicht, in Alkalien in der Kälte schwer löslichen Nadeln. Die durch Verseifung des Esters gewonnene *Monoäthylverbindung der β-Resorcylsäure*, $C_6H_3(OC_2H_5)(OH)COOH$, bildet farblose, bei 153 bis 154° schmelzende, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln und giebt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung. Daſs in der Monoäthylverbindung des β-Resorcylsäure-Aethyläthers und der β-Resorcylsäure die Gruppen $(OC_2H_5)(OH)$ $(COOC_2H_5)$ bezw. $(OC_2H_5)(OH)(COOH)$ die Stellung 1:3:4 besitzen, wird dadurch nachgewiesen, daſs, ebenso wie β-Resorcylsäure bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid in Isoeuxanthon übergeht, die Monoäthylverbindung des β-Resorcylsäure-Aethyläthers bei der gleichen Behandlung in den *Isoeuxanthon-Diäthyläther* übergeführt wird, welcher in fast farblosen, bei 185° schmelzenden, in Alkohol ziemlich leicht, in Alkalien nicht löslichen Nadeln krystallisirt. Hiernach steht die nicht äthylirte Hydroxylgruppe der β-Resorcylsäure in Orthostellung zur Carboxylgruppe, und dieses besondere Verhalten der einen Hydroxylgruppe wird durch den Einfluſs der Carboxylgruppe auf sie bedingt, da Resorcylaldehyd bei der Methylirung in normaler Weise die Dimethylverbindung $C_6H_3(OCH_3)_2COH$ giebt, welche bei der Oxydation die Säure $C_6H_3(OCH_3)_2COOH$ liefert. Bei der Methylirung von *Resacetophenon* entsteht in der Hauptsache die schon von

G. Gregor[1]) und Wechsler[2]) beschriebene, farblose, bei 83 bis 84° schmelzende, in Alkalien unlösliche *Verbindung* $(CH_3)C_6H_2(OCH_3)(OH)COCH_3$, welche beim Behandeln in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom eine lange, dünne, farblose, bei 63 bis 64° schmelzende, in Petroläther schwer lösliche Nadeln darstellende *Verbindung* $(CH_3)C_6HBr(OCH_3)(OH)COCH_3$ liefert. Wahrscheinlich verdanken die Methylverbindungen der Methyl-β-resorcylsäure und des Resacetophenons, welche augenscheinlich eine freie Hydroxylgruppe enthalten, ihre Unlöslichkeit in kalten Alkalien dem Umstande, dafs der Sauerstoff dieser freien Hydroxylgruppe die Ketonform angenommen hat, wonach die Constitution dieser Verbindungen sich durch die Formel



ausdrücken liefse. Im Weiteren fand Verfasser, dafs bei der Methylirung von *Gallacetophenon* in der Hauptsache eine *Verbindung* $C_6H_2(OH)(OCH_3)_2COCH_3$ erhalten wird, welche in farblosen, bei 77 bis 78° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das durch Behandeln von Gallacetophenon in alkalischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat gewonnene *Oxim des Gallacetophenons*, $C_6H_2(OH)_3C(NOH)CH_3$, bildet, aus Benzol oder Toluol krystallisirt, farblose, bei 162 bis 163° schmelzende und bei höherer Temperatur sich zersetzende Nadeln und wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine *Monoacetylverbindung*, $C_{10}H_{11}NO_5$, übergeführt, die fast farblose, in verdünnten Alkalien lösliche, bei 165° unter Zersetzung schmelzende Nadeln darstellt. Das schon von Wechsler[3]) beschriebene *Oxim des Resacetophenons* giebt ebenfalls beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid eine *Monoacetyl-Verbindung*, $C_{10}H_{11}NO_4$, die in fast farblosen, in Alkali löslichen, bei 174 bis 175° schmelzenden Nadeln erscheint. Das in analoger Weise wie das Oxim des Gallacetophenons dargestellte *Oxim des Chinacetophenons*, $C_6H_3(OH)_2C(NOH)CH_3$, krystallisirt aus Toluol in farblosen, bei 149 bis 150° schmelzenden Blättchen und giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ebenfalls eine *Monoacetylverbindung*, die, aus Benzol krystallisirt, farblose, in Alkali lösliche, unter Zersetzung bei 146 bis 147° schmelzende Nadeln bildet. *Wt.*

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Hydrochinoncarbonsäure

---

[1]) Monatsh. Chem. 15, 437; JB. f. 1894, S. 1628. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 239; JB. f. 1894, S. 1627 f. — [3]) Monatsh. Chem. 15, 239; JB. f. 1894, S. 1627 f.

und deren Homologen. D. R.-P. Nr. 81 297 [1]). — Das Verfahren des Patents 81 068 kann auch benutzt werden, um mittelst Persulfat bei den Carboxylderivaten des Phenols mit freier p-Stellung eine Hydroxylirung zu bewirken. Es bilden sich zunächst Zwischenproducte, die als Derivate der Phenolschwefelsäure aufzufassen sind; sie gehen beim Erwärmen mit Säure in die entsprechenden Oxyphenolderivate über. Die nach diesem Verfahren aus o- und m-Kresotinsäure erhaltenen *Homohydrochinoncarbonsäuren* schmelzen bei 215 bezw. 205°. *Smdt.*

Luigi Francesconi. Santonsäure und ihre Derivate [2]). — *Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Santonsäure.* Erhitzt man die Santonsäure mit Essigsäureanhydrid sechs bis sieben Stunden lang am Rückflufskühler, entfernt dann das überschüssige Anhydrid im Vacuum, behandelt den Rückstand mit sodahaltigem Wasser und extrahirt endlich mit Aether, so erhält man die *Monoacetylsantonsäure*, $C_{17}H_{22}O_5$, welche in bei 197 bis 198° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Sie löst sich leicht in Alkohol und Essigsäureanhydrid, wenig in Aether; durch siedendes Wasser wird sie nicht verändert, durch alkoholisches Kali wird sie in Santonsäure umgewandelt. Wird die Santonsäure mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat erhitzt, so erhält man die *Diacetylsantonsäure*, $C_{19}H_{24}O_6$. Farblose Nadeln. Schmelzp. 207°. Löslich in Alkohol und Essigsäureanhydrid, wenig löslich in Aether, durch siedendes Wasser wird sie nicht verändert, geht durch alkoholisches Kali in Metasantonsäure über. Das *Metasantonin* ist das Isosantonin von Valente, welches man durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Santonin erhält. Aus Alkohol und Aether krystallisirt, schmilzt es bei 137 bis 138°; durch Alkalilaugen geht es in Metasantoninsäuresalze über; concentrirte Salzsäure verändert es nicht. Durch die alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat bei Gegenwart von Calciumcarbonat entsteht das *Metasantoninoxim* $C_{15}H_{19}O_3N$. Dieses ist wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, welches es bei 100° verliert, schmilzt bei 220°, sein specifisches Drehungsvermögen ist — 377; mit Säuren erhitzt, geht es in Metasantonin über. Das Oxim wird leicht durch Zinkstaub und Salzsäure zu *Hydrometasantonin*, $C_{15}H_{20}O_3$, reducirt, welches aus Alkohol oder Essigsäure in glänzenden Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 181 bis 182°, specifisches Drehungsvermögen — 102,6. Das Hydrometasantonin wird auch

[1]) Patentbl. 16, 480. — [2]) Gazz. chim. ital. 25, II, 461—478.

direct durch Reduction des Metasantonins mit Zink und Salzsäure erhalten, es reagirt weder mit Acetylchlorid, noch mit Essigsäureanhydrid, auch im Beisein von Natriumacetat; es reagirt dagegen mit Hydroxylamin unter Bildung des *Hydrometasantoninoxims*, $C_{15}H_{21}O_3N$. Krystallisirt aus wässerigem Alkohol in weifsen Nädelchen; wenig löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure, Schmelzp. 196°, specifisches Drehungsvermögen —239. Die *Metasantonsäure*, welche schon von Cannizzaro erhalten wurde, wird leichter durch sieben- bis achtstündiges Erhitzen von Santonsäure und Essigsäure auf 300° dargestellt. Sie bildet sich durch Einwirkung der Alkalien auf das Metasantonin und auf das Diacetylderivat der Santonsäure. Wird der Methylester der Metasantonsäure in methylalkoholischer Lösung mit Hydroxylamin bei Gegenwart von Calciumcarbonat erhitzt, so erhält man das entsprechende Oxim, $C_{16}H_{23}O_4N$. Dieses ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Aether und Essigäther, Schmelzp. 171°, specifisches Drehungsvermögen — 175. Durch heifse verdünnte Salzsäure wird es in Metasantonsäureäther und Hydroxylamin zersetzt. In ähnlicher Weise erhält man das Oxim des entsprechenden Aethyläthers, Schmelzp. 166°. Das Oxim der freien Säure ist schwer krystallisirbar. Wenn man mehrere Stunden lang die Metasantonsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler erhitzt, so erhält man die *Acetylmetasantonsäure*. Weifse Krystalle aus siedendem Alkohol. Schmelzp. 202 bis 203°, wenig löslich in Aether. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali wird Metasantonsäure regenerirt. Der Methyläther der Metasantonsäure giebt kein Acetylderivat. — *Santonid und Isosantonsäure*. Das Santonid, welches schon von Cannizzaro und Valente dargestellt wurde, wird in besserer Ausbeute erhalten, wenn man nach dem Verfahren von Cannizzaro und Valente am Schlufs der Reaction bei 180° im Vacuum erhitzt. Es entsteht auch beim Erhitzen der Santonsäure mit Eisessig auf 200° im Rohr. Wenn man das Santonid in concentrirter Salzsäure löst, so verwandelt es sich in eine neue, mit der Santonsäure isomere Verbindung, nämlich in die *Isosantonsäure*, $C_{15}H_{20}O_4$. Die Säure ist in Wasser wenig löslich, mehr in Alkohol und Aether, aus denen sie krystallisirt wird. Schmelzp. 152°, specifisches Drehungsvermögen —73,92. Ihre Baryum-, Silber-, Kupfer- und Bleisalze sind wenig oder gar nicht in Wasser löslich. Der *Methyläther*, $C_{16}H_{22}O_4$, welcher durch Esterification mit gasförmiger Salzsäure dargestellt wird, scheidet sich aus Aether in weifsen, bei 69 bis 70° schmelzenden Krystallen ab. Specifisches Drehungsvermögen —50,2. Der *Aethyläther*,

$C_{17}H_{24}O_4$, schmilzt bei 76°. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert die Isosantonsäure kein Acetylderivat, sie verliert nur Wasser, indem sie sich in ihr Anhydrid, das Santonid, umwandelt. Sie giebt auch kein Oxim. — *Parasantonid und Parasantonsäure.* Das Parasantonid wurde von Cannizzaro und Valente in analoger Weise wie das Santonid erhalten. Unter dem Einfluſs der Salzsäure liefert es die Parasantonsäure, welche der Isosantonsäure analog ist. Das Parasantonid giebt kein Oxim; beim Behandeln mit Zink und Essigsäure bleibt es unverändert. Auch die Parasantonsäure liefert weder Acetylderivate, noch ein Oxim. *Mio.*

L. Bucca. Krystallographische Untersuchung einiger Santoninderivate [1]). — 1. *Santoninaminchlorhydrat*, $C_{15}H_{21}NO_2 . HCl$, monoklin mit 0,6206 : 1 : 0,2418, ac = 82° 52,5′. Prismatisch nach (001). — 2. *Hyposantonin*, $C_{15}H_{18}O_2$, rhombisch mit 0,7180 : 1 : 1,3597. Tafelig nach (001). — 3. *Hyposantoninsäure*, $C_{15}H_{20}O_3$, monoklin mit 1,4212 : 1 : 0,9542, ac = 81° 47′. Tafelig nach (001). — 4. *Isohyposantonin*, $C_{15}H_{18}O_2$, krystallisirt aus Alkohol. Rhombisch 0,9127 : 1 : 1,8149. Nach (001) spaltbar. — 5. *Dihydrosantinsäuremonobromderivat*, $C_{15}H_{17}O_2Br$, augenscheinlich dimorph, nämlich zunächst hexagonal mit $a : c$ = 1 : 2,2222 in kleinen, pyramidalen Krystallen, sodann monoklin mit 1,7988 : 1 : 1,5487, ac = 85° 39′ in nach (010) prismatischen Krystallen. — 6. *p-Dimethylphtalsäureanhydrid*, $C_{10}H_8O_3$, rhombisch mit 0,4249 : 1 : 0,5254. — 7. *p-Dimethylphtalsäure*, $C_{10}H_{10}O_4$, monoklin mit 1,3127 : 1 : 0,6558 und ac = 87° 12′. *Min.*

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Triphenylmethanfarbstoffe aus Aldehydo-o-oxycarbonsäuren. D. R.-P. Nr. 80950 vom 3. Mai 1894 [2]). — Aus den Aldehydo-o-oxycarbonsäuren lassen sich Farbstoffe durch Condensation mit aromatischen Basen und nachherige Oxydation herstellen. Diese Farbstoffe sind vermöge der in Orthostellung zu einander stehenden Hydroxyl- und Carboxylgruppe befähigt, mit metallischen Beizen, wie z. B. Thonerde-, Chrom-, Eisensalzen, lebhaft gefärbte, sehr beständige Lacke einzugehen. Die aus o- und p-Aldehydosalicylsäure einerseits und alkylirten Anilinen andererseits erhaltenen Farbstoffe färben auf Chrombeize blau bis violettblau. *Min.*

P. Rivals. Ueber Phtalylchlorid und Phtalid [3]). — Verfasser bestimmte die Bildungswärme des *Phtalylchlorids*, ausgehend von

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 24, 313—315; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 755. — [2]) Patentbl. 16, 403. — [3]) Compt. rend. 120, 1218—1219.

den Elementen des flüssigen Phtalylchlorids, zu 97,8 Cal., und berechnete die bei der Zersetzung des Phtalylchlorids durch Wasser unter Bildung von fester Phtalsäure freiwerdende Wärme zu + 2 Cal. Bei einer zweiten Versuchsreihe fand er die Bildungswärme des Phtalylchlorids annähernd zu + 110 Cal., woraus er den Schlufs zieht, dafs das Phtalylchlorid möglicher Weise ein schwer zu trennendes Gemisch von symmetrischem Phtalylchlorid und seinem Isomeren ist. Für das *Phtalid* bestimmte Verfasser die Bildungswärme, ausgehend von den Elementen des festen Phtalids, zu + 77,25 Cal., wodurch er die Ansicht bestätigt findet, dafs das Phtalid nur ein Isomeres des wirklichen Phtalaldehyds ist. Vergleicht man die Bildungswärmen des Phtalids und Phtalylchlorids, so erhält man als Substitutionswärme für $C_8H_6O_2$ sol. + $2Cl_2$ = $C_8H_4O_2Cl_2$ liq. + 2 HCl-gas + 64,6 Cal. = 2 × 32,3 Cal. eine Wärmemenge, welche der bei der Substitution von Wasserstoff durch Chlor bei den Fettkörpern frei werdenden Wärme entspricht. *Wt.*

Br. Pawlewski. Ueber das Diphenylyl-o-phtalid[1]). — Nach Untersuchungen des Verfassers erhält man *Diphenylyl-o-phtalid*, $C_{32}H_{22}O_2 = C_6H_4[-CO-O, -C(C_6H_4C_6H_5)_2]$, leicht und in guter Ausbeute nach der Methode von Friedel uud Crafts, wobei es ganz gleich ist, ob man 1 oder 2 Mol. Diphenyl auf 1 Mol. Phtalylchlorid nimmt. Zu seiner Darstellung werden 15 g Diphenyl in 7 g Phtalylchlorid unter Erwärmen gelöst, in die Lösung nach und nach 10 g gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen und zur Beendigung der Reaction die Masse auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct wird mehrmals mit Wasser ausgekocht und das so gewonnene *Diphenylyl-o-phtalid* durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. So gewonnen stellt es eine farblose, glasige, amorphe Masse dar; aus starker Essigsäure krystallisirt es in Körnern oder undeutlichen, kleinen Blättern. Bei 98 bis 100° fängt es an zu erweichen und bei 120° ist es noch nicht vollständig geschmolzen. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte mit tiefblauer Farbe, welche ziemlich schnell in Violett übergeht. Beim Erwärmen des Diphenylyl-o-phtalids mit Schwefelsäure erhält man eine kirschrothe Färbung, welche beim längeren Erwärmen in Schmutziggrün übergeht. Wasser giebt in diesen Lösungen keine Fällung. In alkoholischem Kali ist das Diphenyl-o-phtalid in der Wärme löslich. *Wt.*

Piotr Jakimowicz. Ueber die Darstellung von Thymolphtalid[2]). — *Thymolphtalid*, $C_{28}H_{30}O_4 = C_6H_4[-CO-, -C(OC_{10}H_{13})_2-]O$,

[1]) Ber. 28, 513—514. — [2]) Daselbst, S. 1876.

entsteht beim gelinden Erwärmen von Phtalylchlorid (1 Mol.) mit fein gepulvertem Thymol (2 Mol.) und bildet, aus 90 proc. Alkohol krystallisirt, farblose, dicke, tafelförmige, bei 84 bis 85° schmelzende Krystalle. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine schöne, dunkelcarminrothe Färbung. *Wt.*

G. Goldschmiedt. Neue Bildungsweise des Diphtalyls [1]). — Verfasser fand, dafs beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phtalid und Opiansäure-ψ-äthyläther auf 280 bis 290° 4 bis 5 Proc. des angewandten Phtalids in *Diphtalyl*, $C_{16}H_8O_4$, übergeführt werden. Das so gewonnene Diphtalyl schmolz bei 235 bis 236° und sublimirte in nahezu farblosen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löste es sich zu einer schwach weingelb gefärbten Flüssigkeit, welche auf Zusatz von etwas, eine Spur Salpetersäure enthaltender, concentrirter Schwefelsäure eine smaragdgrüne Färbung annahm, die nach einiger Zeit wieder verblafste. Bei der hier beschriebenen Bildung des Diphtalyls ist der Opiansäure-ψ-äthyläther nicht betheiligt, da beim Erhitzen von Phtalid für sich auf 280 bis 290° die annähernd gleiche Menge an Diphtalyl erhalten wurde. Erhitzt man das Phtalid unter vollständigem Luftabschlufs in einem langsamen Strome von trockenem Wasserstoff auf die angegebene Temperatur, so wird das entstandene Diphtalyl nicht, wie sonst, in braunen, sondern in weifsen Nadeln erhalten, was bisher nur bei der Darstellung desselben aus Phtalaldehydsäure durch Einwirkung von Cyankalium beobachtet worden ist. *Wt.*

N. Dobreff. Ueber die Einwirkung von Phtalylchlorid auf die Nitraniline [2]). — Verfasser erhielt durch Erhitzen von p-Nitranilin (2,75 g) mit Phtalylchlorid (4 g), bis sich keine Salzsäuredämpfe mehr entwickelten, und Auskochen des Reactionsproductes mit Wasser, um dadurch das überschüssige Phtalylchlorid zu zersetzen, das im Phtalylchlorid enthaltene Phtalsäureanhydrid in Phtalsäure überzuführen und gleichzeitig die letzten Spuren von Salzsäure zu entfernen, *p-Nitrophtalanil* [3]), $C_6H_4[-C{=}N-\underset{[1]}{C_6H_4}-\underset{[4]}{NO_2}, -COO]$, welches durch fünfmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Es bildet schöne, weifsgelbe, bei 190 bis 190,5° schmelzende Nadeln und löst sich in den Alkalien und Alkalicarbonaten mit schön rothgelber Farbe, aus welchen Lösungen Mineralsäuren einen weifsen Körper fällen. Wird das p-Nitrophtalanil vorsichtig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so sublimirt

[1]) Monatsh. Chem. 16, 13—16; Wien. Akad. Ber. 104, IIb, 21—24. — [2]) Ber. 28, 939—941.

eine stickstoffhaltige Verbindung in weifsen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln. Das auf analoge Weise durch Erhitzen von m-Nitranilin (2 g) mit Phtalylchlorid (4 g) dargestellte *m-Nitrophtalanil* [1]), $C_{14}H_8N_2O_2$, schmilzt bei 236 bis 236,5°. *Wt.*

Br. Pawlewski. Ueber die Einwirkung von Phtalylchlorid auf die Nitraniline [2]). — Der Verfasser wies darauf hin, dafs man gemäfs den Gleichungen: I. $C_6H_4NO_2NH_2 + C_6H_4(COCl)_2 = 2HCl + C_6H_4NO_2N(CO)_2C_6H_4$ und II. $2C_6H_4NO_2NH_2 + C_6H_4(COCl)_2 = 2HCl + (C_6H_4NO_2NHCO)_2C_6H_4$ bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Nitraniline je nach den Umständen Nitrophtalanile oder Nitrophtalanilide erhält, und zwar erhält man die Nitrophtalanile beim Erhitzen der Nitraniline mit einem Ueberschufs von Phtalylchlorid über den Siedepunkt des letzteren und die Nitrophtalanilide bei der Einwirkung von 2 Mol. Nitranilin auf 1 Mol. Phtalylchlorid ohne Erwärmen oder nur unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Zur Reinigung werden die Nitrophtalanile am besten zuerst mit heifsem Benzol oder Toluol, dann mit siedendem Alkohol gewaschen und schliefslich aus Eisessig krystallisirt, die Nitrophtalanilide dagegen zwei- bis viermal mit Benzol erwärmt und aus Alkohol krystallisirt. Auf solche Weise gewonnen, bildet das *p-Nitrophtalanil*, $C_{14}H_8N_2O_4$, ein amorphes, feines, fast weifses, bei 262 bis 263° schmelzendes Pulver. Das *m-Nitrophtalanil* wird entweder ebenfalls als weifses, amorphes Pulver oder in langen, farblosen Nädelchen krystallisirt erhalten; es schmilzt bei 242 bis 244°. Das *o-Nitrophtalanil* krystallisirt aus Eisessig in zolllangen, schwach gelblichen, bei 200 bis 203° schmelzenden Nädelchen, aus Alkohol in langen, gelblichen Nädelchen. Das *p-Nitrophtalanilid*, $C_{20}H_{14}N_4O_6$, stellt ein leichtes, gelblich gefärbtes, bei 230 bis 232° schmelzendes Pulver dar, welches aus viel Essigsäure in gelblichen, bei 232 bis 234° schmelzenden Körnern krystallisirt. Das *o-Nitrophtalanilid* bildet feine, seideglänzende, bei 180 bis 184° schmelzende Nädelchen. Der Schmelzpunkt des *m-Nitrophtalanilids* wurde fast identisch mit dem des p-Nitrophtalanilids gefunden. *Wt.*

G. Errera. Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf Phtalsäure-Methyläther [3]). — Während Jeanrenaud [4]) bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalsäureester als Product nur unveränderte Phtalsäure erhalten hatte, fand Verfasser, dafs

---

[1]) Siehe auch Br. Pawlewski, Ber. 27, 3430—3431; JB. f. 1894, S. 1552. — [2]) Ber. 28, 1118—1120; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1552. — [3]) Gazz. chim. ital. 25, II, 21—25. — [4]) Ber. 22, 1270; JB. f. 1889, S. 1645 ff.

bei der Einwirkung von *Hydroxylamin auf Phtalsäure-Methyläther* unter verschiedenen Bedingungen stets *Phtalylhydroxylamin* als Product gebildet wird, welches wahrscheinlich aus zuerst sich bildender Phtalylhydroxamsäure entsteht. Durch einige Minuten andauerndes Kochen von Phtalylhydroxylamin oder phtalylhydroxamsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid erhält man *Acetylphtalylhydroxylamin*, $C_6H_4[-C(=NOC_2H_3O)-, -CO-]O$, welches aber nicht erhalten wird, wenn man Acetylchlorid an Stelle des Essigsäureanhydrids anwendet. Das Acetylphtalylhydroxylamin schmilzt bei 181°, ist in kaltem Alkohol wenig, in Wasser sehr wenig löslich und krystallisirt aus Alkohol in grofsen Tafeln, welche aus farrnkrautähnlichen Blättchen zusammengesetzt sind, aus Wasser in glänzenden Schüppchen, aus Benzol in grofsen, glänzenden Krystallen, welche nach Messungen von La Valle dem monoklinen Systeme angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}97784 : 1 : 1{,}11035$; der Winkel $\beta = 85^{\circ}48'$. Beobachtete Formen sind: {001}; {100}; {110}; {210}; {011}; {010}; {$\bar{1}$01}; gemessene Winkel: (001):(100) = 85° 48′; (100):(110) = 63° 7′; (001):(011) = 47° 55′; (100):(111) = 67° 00′; (111):(011) = 20° 16′; ($\bar{1}$00):($\bar{1}$11) = 72° 5′; (110):(111) = 38° 10′; (111):(001) = 49° 51′; (001):($\bar{1}$11) = 51° 45′; (100):(210) = 44° 38′. Die farblosen und durchsichtigen Krystalle sind tafelförmig nach {001}. Beim längeren Kochen mit Wasser zersetzt sich das Acetylphtalylhydroxylamin in Essigsäure und Phtalylhydroxylamin, beim Kochen mit Natriumcarbonat unter Bildung von Phtalylhydroxylaminnatrium. Durch alkoholisches Ammoniak wird das Acetylphtalylhydroxylamin augenblicklich verseift unter Bildung des *Ammoniumsalzes des Phtalylhydroxylamins*, $C_6H_4[-C(NONH_4)-, -CO-]O$, welches in rothen, glänzenden, in Wasser äufserst leicht löslichen Blättchen ausfällt, sich aber beim Stehen an der Luft zersetzt, indem es nach und nach Ammoniak verliert. *Wt.*

J. Herzig und H. Meyer. Zur Kenntnifs der Phtaleïne [1]. — Die Verfasser wiesen darauf hin, dafs nach ihren Untersuchungen über die *Phtaleïne* ihnen die Ansicht Friedländer's über die Constitution des *Natriumsalzes des Phenolphtaleïns* nicht zutreffend zu sein scheint. Versuche zur Alkylirung des Phenolphtaleïns in alkalischer Lösung ergaben nämlich, dafs man bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriumsalz des Phenolphtaleïns 85 bis 90 Proc. des Lactondimethyläthers erhält, welcher weifs ist und alle für die Lactonäther charakteristischen Eigenschaften

[1]) Ber. 28, 3258—3261.

zeigt. Die ungezwungene Bildung dieses Aethers macht aber, wenn man die von Friedländer für das Natriumsalz des Phenolphtaleïns aufgestellte Formel zu Grunde legt, grofse Schwierigkeiten, es ist aber andererseits kein zwingender Grund vorhanden, dem Aether eine andere Configuration zuzuerkennen, wie dem ihm zu Grunde liegenden Salze. Zur Erklärung der Färbung der gelösten Salze giebt es ja verschiedene Möglichkeiten, einmal indem man in den Lösungen Gemische von chinoiden und lactonartigen Salzen annimmt, in denen eine geringe Menge eines chinoiden Salzes das eventuell ungefärbte Hauptproduct, das lactonartige Salz, verdeckt, oder indem man annimmt, dafs ein ungefärbtes Lactonsalz durch Ionisirung eine gefärbte Lösung geben kann, oder endlich, indem man sich vorstellt, dafs das Fluoresceïn als solches chinoid constituirt, das lactonartige Kalium- oder Natriumsalz ganz ungefärbt ist, und dafs die Färbung der Lösung entweder von der Beimengung von chinoiden Salzen oder von der Ionisirung des lactonartigen Salzes oder endlich von beiden Umständen zugleich herrührt. Die Thatsache, dafs das Fluoresceïn sich mit Alkohol und Salzsäure nicht esterificiren läfst, erscheint als kein vollgültiger Beweis gegen die chinoide Natur des Fluoresceïns im freien Zustande. Wie das Fluoresceïn in alkalischer Lösung hauptsächlich in der Lactonform existirt, ebenso kann es auch in Verbindung mit Salzsäure lactonartig auftreten, wofür schon die von Nietzki und Schröter beschriebene Verbindung des lactonartigen, weifsen Diäthylfluoresceïns mit Salzsäure spricht. Auch dürfte hierher die Thatsache gehören, dafs der lactonartige Dimethyläther des Phenolphtaleïns sich, ebenso wie das Phenolphtaleïn selbst, in Schwefelsäure mit rother Farbe löst. Die Thatsache, dafs alkalische Phenolphtaleïnlösungen von einem Ueberschufs an Alkali entfärbt werden, welche Entfärbung Baeyer auf die Bildung von Salzen der Säure $C_{20}H_{16}O_{5}$ zurückführt, suchen die Verfasser durch vollständigen Rückgang der Dissociation zu erklären, und vorausgesetzt, dafs die Ionisirung des Phenolphtaleïns durch Erwärmen gefördert wird, wäre damit zugleich die von Baeyer beobachtete Thatsache erklärt, dafs die durch einen Ueberschufs an Alkali entfärbte Lösung durch Erwärmen wieder gefärbt wird, welche Färbung beim Erkalten wieder verschwindet. Bezüglich des *Oxims* des *Phenolphtaleïns* fanden die Verfasser, dafs das schon von Friedländer beschriebene *Acetylderivat* desselben nicht einheitlich ist, sondern ein Gemisch von zwei, möglicher Weise auch von drei Körpern darstellt, während das auch von Friedländer schon beschriebene Reductionsproduct desselben

eine einheitliche Verbindung zu sein scheint. Chinoide Aether des Phenolphtaleïns haben die Verfasser bis jetzt krystallisirt nicht erhalten, dieselben sind amorph, schwer zu reinigen, und lösen sich, wie Phenolphtaleïn selbst, mit rother Farbe in Kalilauge. Da alle bisher dargestellten Acetylderivate der Phtalsäure ihrer Zusammensetzung nach lactonartig und dem entsprechend auch farblos sind, war es von Interesse, zu sehen, wie sich in Bezug auf Färbung das Derivat eines chinoiden Aethers verhalten würde, bei dem ohne Verseifung der Uebergang in die Lactonform nicht möglich ist. Zu dem Ende wurde das *Acetylderivat* des von Nietzki und Schröter beschriebenen farbigen, chinoiden *Monoäthylfluoresceïns* dargestellt, wobei es sich ergab, dafs das Monoäthylfluoresceïn nur eine Acetylgruppe aufnimmt und ein intensiv gelbbraun gefärbtes, aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirendes und bei 188 bis 190° schmelzendes *Acetylderivat* liefert. Bezüglich endlich der von Nietzki und Schröter beobachteten Thatsache, dafs durch Verseifung des chinoiden Diäthyläthers ein gelb gefärbter Monoäthyläther entsteht, welcher ein weifses, lactonartiges Acetylderivat liefert, fanden die Verfasser, dafs, wenn man den chinoiden Diäthyläther oder das Acetylproduct des chinoiden Hydroxyläthers von Nietzki und Schröter mit der theoretischen Menge alkoholischen Kalis verseift, dann mit Wasser und mit einem geringen Ueberschufs von Säure versetzt, man eine gelbe Ausscheidung und eine fluorescirende Lösung erhält. Bei der Extraction der Masse mit Aether löst sich die gelbe Ausscheidung in dem Aether auf, und die wässerige Lösung verliert fast ganz die Fluorescenz. Die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten eine weifse, krystallinische Verbindung, welche entschieden die Tendenz zeigt, sich gelb zu färben. Die Substanz ist von Natur entschieden farblos, scheint aber sehr empfindlich zu sein, in der Capillare färbt sie sich bei steigender Temperatur immer mehr, bis sie endlich bei 250°, der von Nietzki und Schröter angegebenen Temperatur, als orangegelbe Verbindung schmilzt. Ebenso nimmt auch die Färbung der Krystalle beim Umkrystallisiren immer mehr zu. Wenn es nun in der Folge gelingen sollte, die Ansicht, dafs hier eine Lactonform vorliegt, welche erst nach und nach beim Umkrystallisiren in die chinoide Modification übergeht, durch einwandfreie Versuche zu beweisen, so wäre damit die merkwürdige Thatsache erklärt, dafs Nietzki und Schröter beim Bromiren dieses Körpers kein dem Eosin analoges Derivat erhalten konnten. *Wt.*

R. Nietzki und P. Schröter. Ueber die Constitution des

Fluoresceïns [1]). — Die Verfasser erhielten den schon von Herzig [2]) beschriebenen *Fluorescin-Aethyläther*, $C_{22}H_{18}O_5$, durch nahezu vollständiges Sättigen einer Lösung des durch Reduction einer ammoniakalischen Fluoresceïnlösung mit Zinkstaub und nachfolgendes Ausfällen mit Säure dargestellten Fluorescins in Weingeist (ca. 10 Thle.) mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in fast farblosen, bei 196° schmelzenden, in wässerigem Alkalicarbonat nicht löslichen Blättchen. Derselbe wird durch Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Wasser bis zur starken Trübung, Zusatz von Natriumcarbonat im Ueberschufs, Versetzen der dadurch klar gewordenen Lösung mit Ferricyankalium im Ueberschufs und Uebersättigen mit Essigsäure in den *Fluoresceïn-Aethyläther*, $C_{22}H_{16}O_5$, übergeführt, welcher, aus verdünntem Alkohol oder Eisessig krystallisirt, grofse, grünschillernde, bei 247° schmelzende, in den meisten Lösungsmitteln schwer, in den wässerigen, ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht lösliche Krystalle bildet und beim Kochen in alkalischer Lösung zu Fluoresceïn verseift wird. Beim Behandeln in alkoholischer oder Eisessiglösung mit Brom giebt er ein intensiv rothes, mit dem unter dem Namen Sprit-Eosin in der Farbentechnik bekannten, zuerst von v. Baeyer dargestellten rothen Eosinäther (Erythrin) identisches Product. Durch Erhitzen in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat (1 Mol.) und Bromäthyl im Ueberschufs im geschlossenen Rohre auf 100° wird der Fluoresceïn-Aethyläther in den *gefärbten Fluoresceïn-Diäthyläther*, $C_{24}H_{20}O_5$, übergeführt, welcher aus verdünntem Alkohol in schön dunkelgelben, bei 159° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die beim Trocknen bei 120 bis 130° sich fast orangeroth färben. Dieser Diäthyläther nimmt nur schwierig Brom auf; ein dem Eosin entsprechendes Tetrabromderivat desselben zu erhalten, gelang nicht, und die erhaltenen Bromderivate färbten Seide nicht roth, sondern gelb an. Kocht man diesen gefärbten Fluoresceïn-Diäthyläther in alkoholischer Lösung kurze Zeit mit wenig Alkalilauge, bis eine Probe der Flüssigkeit sich auf Wasserzusatz nicht mehr trübt, und fällt dann mit Säuren, so erhält man eine mit dem Fluoresceïn grofse Aehnlichkeit zeigende, sich von demselben aber durch sein Verhalten gegen Brom sehr scharf unterscheidende Verbindung, welche den *Fluoresceïn-Hydroxyläther*, $C_{22}H_{16}O_5$, darstellt und aus verdünntem Alkohol in gelben, bei 251° schmelzenden, in Alkalien mit grüner Fluorescenz löslichen, rhombischen

---

[1]) Ber. 28, 44—56. — [2]) Monatsh. Chem. 13, 422; JB. f. 1892, S. 1540.

Blättchen krystallisirt. Derselbe giebt beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein farbloses, bei 222° schmelzendes *Acetylderivat*, das durch Alkalien leicht wieder zu dem Fluoresceïn-Hydroxyläther verseift wird. Beim Behandeln mit Brom giebt der Fluoresceïn-Hydroxyläther ein mit den Eosinfarbstoffen absolut keine Aehnlichkeit zeigendes, nur sehr schwach gelb färbendes und nach mehrmaligem Umkrystallisiren fast farblose Krystalle bildendes Bromderivat, dessen Alkalisalze in Wasser leicht löslich sind. Wahrscheinlich steht dieser Körper zu dem von v. Baeyer [1]) beschriebenen farblosen Eosinäther in naher Beziehung. Beim mehrtägigen Erhitzen von Fluoresceïnkalium in alkoholischer Lösung mit Bromäthyl in einer Druckflasche im Wasserbade entsteht ein Gemisch der beiden Monoäther (des Carbonyl- und Hydroxyläthers), des gefärbten Diäthyläthers und einer zweiten, im völlig reinen Zustande ganz farblosen und keine Fluorescenz besitzenden Diäthyläthers, deren Trennung in folgender Weise ausgeführt wird: Nach dem Verjagen des überschüssigen Bromäthyls wird das Estergemisch mit verdünnter Sodalösung versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, in welchen die beiden Diäthyläther übergehen, während die beiden Monoäthyläther nebst unverändertem Fluoresceïn in der Sodalösung zurückbleiben. Die Sodalösung wird mit Säure angesäuert, der entstehende Niederschlag in möglichst wenig Sodalösung gelöst und in die Lösung Kohlensäure eingeleitet. Dadurch werden, während das Fluoresceïn in Lösung bleibt, die beiden Monoäthyläther ausgefällt und durch partielle Krystallisation aus verdünntem Alkohol getrennt. Die Trennung der beiden Diäthyläther wird ebenfalls durch partielle Krystallisation aus Alkohol bewirkt, worin der gefärbte Diäthyläther viel leichter löslich ist, als der farblose, der beim gelinden Erwärmen des Gemisches beider mit Weingeist zum gröfsten Theil ungelöst bleibt. Der farblose Diäthyläther erwies sich als identisch mit dem von v. Baeyer [2]) beschriebenen Diäthyläther des Fluoresceïns, während v. Baeyer's (l. c.) Fluoresceïn-Monoäthyläther mit dem gefärbten Diäthyläther identisch befunden wurde. Der *farblose Fluoresceïn-Diäthyläther*, $C_{24}H_{20}O_5$, krystallisirt aus Alkohol je nach der Concentration in rhombischen Blättchen oder in längeren Nadeln, schmilzt bei 183° und ist in kaltem Alkohol relativ schwer, in Chloroform sehr leicht löslich. Er ist der einzige bis jetzt bekannte Repräsentant der Lactonäther, während alle bisher beschriebenen Fluoresceïnäther der

[1]) Ann. Chem. 183, 50. — [2]) Daselbst, S. 1.

Chinoncarboxylform angehören. Der farblose Flurescein-Diäthyläther löst sich beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure mit gelber Farbe, und aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten intensiv gelb gefärbte Nadeln einer labilen Salzsäureverbindung aus, die schon beim Waschen mit Wasser wieder in den ursprünglichen Diäthyläther übergehen. Von wässeriger Alkalilauge wird der farblose Diäthyläther nicht angegriffen, kocht man ihn aber einige Zeit mit alkoholischer Alkalilauge, so wird er aus der Lösung durch Wasser nicht mehr ausgefällt, während er sich unter gleichen Umständen aus alkalifreiem Weingeist sofort abscheidet. Säuren fällen aber aus der alkoholischen Alkalilösung den ursprünglichen Diäthyläther wieder aus. Dieses Verhalten zeigt deutlich, dafs hier der Lactonring aufgespalten und die Carbinolcarbonsäure gebildet wird, welche aber nur in Form ihrer in verdünntem Weingeist löslichen Alkalisalze existenzfähig ist. Durch Kochen in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Zinkstaub wird der Diäthyläther reducirt, und der dabei sich bildende *Fluorescin-Diäthyläther*, $C_{24}H_{22}O_5$, schmilzt nur 4° höher als der farblose Fluorescein-Diäthyläther, nämlich bei 187°, und unterscheidet sich charakteristisch von diesem durch seine leichte Löslichkeit in wässerigem Alkali. Er wird nicht durch rothes Blutlaugensalz in alkalischer Lösung, wohl aber durch Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung zu dem farblosen Diäthyläther oxydirt. Der oben beschriebene Herzig'sche Fluorescin-Aethyläther verwandelt sich beim mehrstündigen Erhitzen in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat (2 Mol.) und Bromäthyl im Ueberschufs in einer Druckflasche auf 100° in das *Triäthylfluorescin*, $C_{26}H_{26}O_5$, welches aus Alkohol in farblosen, bei 110° schmelzenden Nadeln krystallisirt und beim kurzen Kochen mit alkoholischer Kalilauge unter Verseifung der am Carboxyl befindlichen Aethylgruppe in den oben beschriebenen, bei 187° schmelzenden Fluorescin-Diäthyläther übergeht, wie auch dieser mit Alkohol und Salzsäure in das bei 110° schmelzende Triäthylfluorescin übergeführt wird. Hiernach kommt dem farblosen Fluorescein-Diäthyläther die Constitutionsformel

O
C_2H_5O OC_2H_5
C
O
CO

zu, während der aus dem Herzig'schen Fluorescin-Aethyläther durch Oxydation gewonnene, bei 247° schmelzende Fluorescin-Carboxyläther die Formel

O O
OH
C
$COOC_2H_5$,

der aus diesem bei alkalischer Aethylirung entstehende gefärbte Fluoresceïn-Diäthyläther die Formel

O O
OC_2H_5
C
$COOC_2H_5$,

und der aus diesem gewonnene Fluoresceïn-Hydroxyläther die Formel

O O
OC_2H_5
C
COOH

haben mufs. Schliefslich wiesen die Verfasser noch darauf hin, dafs in dem von v. Baeyer dargestellten farblosen Monoäthyläther und rothgefärbten Diäthyläther des Eosins wahrscheinlich die Tetrabromderivate des gefärbten Fluoresceïn-Diäthyläthers und des Fluoresceïn-Hydroxyläthers vorliegen, welche beim Bromiren dieser Körper nicht erhalten werden. *Wt.*

R. Meyer und H. Meyer. Studien in der Phtaleïngruppe [1]. — Die Verfasser suchten die Frage zu entscheiden, ob das *Hydrochinonphtaleïn*, ebenso wie das isomere Fluoresceïn, als ein Dioxyfluoran oder als das Anhydrid eines Tetraoxydiphenylphtalids

[1]) Ber. 28, 2959—2964.

aufzufassen ist, vermochten dieselbe aber nicht bestimmt in dem einen oder anderen Sinne zu entscheiden, da das Hydrochinonphtaleïn sowohl in der Kalischmelze sich als sehr widerstandsfähig erwies, und auch keine krystallisirten Salze des Hydrochinonphtaleïns erhalten werden konnten. Dagegen wurde beim Erhitzen von Hydrochinonphtaleïn (10 g) mit concentrirtem Ammoniak (150 ccm) eine Verbindung erhalten, welche sich als *Imidohydrochinonphtaleïn*, $C_{20}H_{13}NO_4 = CO(-C_6H_4-, -NH-)C[-C_6H_3(OH)-, -C_6H_3(OH)-]O$, erwies, das sich seinen Eigenschaften nach unmittelbar dem Imidophenolphtaleïn von G. Errera und G. Gasparini[1]), sowie dem Diimidophenolphtaleïn von v. Baeyer und Burkhardt[2]) anschliefst. Man erhält es auf Zusatz von Wasser zu der heifsen alkoholischen Lösung in farblosen, stark glänzenden, kleinen, sechseckigen, bei 310° noch nicht schmelzenden, bei weiterem Erhitzen unter Verkohlung und Abgabe von Ammoniak sich zersetzenden und in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigäther leicht, in Benzol und Chloroform schwer löslichen Tafeln. In Alkalien löst es sich farblos und wird durch Säuren aus dieser Lösung unverändert wieder ausgefällt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothbrauner Farbe und wird durch Wasser aus dieser Lösung wieder ausgefällt. Beim Kochen desselben mit wenig verdünnter Schwefelsäure, rauchender Salzsäure oder concentrirter Natronlauge konnte keine Rückbildung von Hydrochinonphtaleïn wahrgenommen werden. Auch das Imidohydrochinonphtaleïn und ebenso das schon von Ekstrand[3]) beschriebene Pentabromhydrochinonphtaleïn konnten nicht in krystallisirte Salze übergeführt werden. Aber ebenso wie Ekstrand (l. c.) durch Erhitzen des Hydrochinonphtaleïns mit Essigsäureanhydrid ein Diacetat, $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$, erhielt, entsteht beim Behandeln von Hydrochinonphtaleïn (7 g) in einer Lösung von 10 proc. Natronlauge (300 ccm) mit Benzoylchlorid (30 ccm) das *Hydrochinonphtaleïndibenzoat*, $C_{20}H_{10}O_5(C_7H_5O)_2$, welches in dicken, farblosen, bei 252 bis 253° schmelzenden, in Benzol leicht, in Alkohol schwer löslichen Nadeln krystallisirt, in Alkalien unlöslich ist, beim Kochen mit alkoholischem Kali verseift wird und sich, ebenfalls unter Verseifung in concentrirter Schwefelsäure, mit brauner Farbe löst. Die hier beschriebenen Versuche ergeben, dafs der im Hydrochinonphtaleïn enthaltene Anhydridring eine sehr bemerkenswerthe Beständigkeit besitzt, so dafs das Hydrochinon-

---

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, I, 70—81; JB. f. 1894, S. 1555 ff. — [2]) Ann. Chem. **202**, 111; JB. f. 1878, S. 551. — [3]) Ber. **11**, 713.

phtaleïn unter den eingehaltenen Bedingungen nicht in ein Tetraoxydiphtalid übergeführt wird, weshalb aber doch das Hydrophenolphtaleïn noch nicht als ein Fluoranderivat und der in ihm enthaltene Anhydridring als Pyronring aufgefafst werden dürfte. Bei der Untersuchung des *Orcinphtaleïns* fanden die Verfasser, dafs bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Orcin drei isomere Phtaleïne, unter ihnen neben dem längst bekannten auch das wahre Fluoresceïn der Orcinreihe, entstehen. Die Untersuchung dieser Körper ist noch nicht beendet. *Wt.*

A. Haller und A. Guyot. Ueber einige Derivate des Phenolphtaleïns[1]). — Im weiteren Verfolg ihrer Untersuchungen[2]) über das Phenolphtaleïn und das Fluoresceïn berichteten die Verfasser über die Darstellung von *Diäthylphtaleïn*, $C_6H_4[-C(-C_6H_4OC_2H_5, -C_6H_4OC_2H_5)-, -CO-]O$. Sie erhielten dasselbe einmal gemäfs dem Vorgange von Neuberg[3]) durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Phenetol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, und ferner auch durch Erhitzen einer Lösung von Phtaleïn (1 Mol.) in Natriumäthylat (2 Mol.) mit Jodäthyl im Ueberschufs. Es bildet kleine, farblose, bei 122° schmelzende, in Benzin sehr leicht, in Alkohol und Aether sehr viel weniger lösliche Krystalle. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schöner rother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Beim Erhitzen seiner concentrirten Lösung mit einer concentrirten Lösung alkoholischer Kalilauge erhält man das *Kaliumsalz*, $C_6H_4[-C(-OH, -C_6H_4OC_2H_5, -C_6H_4OC_2H_5), -COOK]$, welches lange, feine, weifse Nadeln bildet und sich in wässeriger Lösung allmählich dissociirt unter Rückbildung von Diäthylphtaleïn. Durch Natriumamalgam oder auch durch Zinkstaub in Gegenwart von Alkali wird das Diäthylphtaleïn zu *Diäthoxytriphenylmethan-o-carbonsäure*, $C[-H, -C_6H_4OC_2H_5, -C_6H_4OC_2H_5, -C_6H_4-COOH]$, reducirt. Dieselbe erscheint in farblosen, bei 135° schmelzenden, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sowie auch in den Alkalien und Alkalicarbonaten ziemlich löslichen Krystallen und entsteht auch beim Behandeln einer alkalischen Phenolphtaleïnlösung mit Jodäthyl und Verseifen des gebildeten Triäthylesters. Beim Behandeln mit Schwefelsäure in der Kälte verwandelt sie sich in ein gut krystallisirendes Phtalidin. Hiernach scheint das auf den beiden oben beschriebenen Wegen dargestellte Diäthylphtaleïn keine Chinongruppe zu enthalten, während das Phenol-

---

[1]) Compt. rend. 120, 296—299. — [2]) Daselbst 116, 479; JB. f. 1893, S. 1377. — [3]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1890.

phtaleïn doch nach der Theorie in alkalischer Lösung eine Chinonfunction besitzt. *Wt.*

A. Classen und W. Loeb. Ueber die Einwirkung von Jod auf Phenolphtaleïn [1]). — Bei der Jodirung des Phenolphtaleïns entsteht nach den Untersuchungen der Verfasser stets ein und dasselbe Product, das *Tetrajodphenolphtaleïn*, $C_6H_4[-C(C_6H_2J_2OH)_2, -CO-O]$, doch gelang es auch, bei einigen Reactionen zu einer um 1 Mol. Wasser reicheren *Verbindung*, $C_6H_4[-C(C_6H_2J_2OH)_2OH, -COOH]$, zu gelangen, welche sich besonders in ihren Löslichkeitsverhältnissen von der ersten unterscheidet, nur im freien Zustande beständig ist und in Berührung mit Alkali in das entsprechende Salz des Tetrajodphenolphtaleïns übergeht. Alle Eigenschaften dieser um 1 Mol. Wasser reicheren Verbindung lassen darauf schliefsen, dafs sie durch Sprengung des Lactonringes unter Wasseraufnahme sich gebildet hat. Die Jodirung des Phenolphtaleïns in alkalischer Lösung geschieht in der Weise, dafs das Phenolphtaleïn (6 g) in mit Natriumhydrat (8 g) versetztem Wasser (100 ccm) gelöst und mit einer Lösung von Jod (20 g) und Jodkalium (20 g) in Wasser (100 g) versetzt wird, wobei die anfangs rothe Farbe der Lösung erst in Blau und schliefslich in Gelbbraun übergeht. Beim Ansäuern des Reactionsproductes fällt das *Tetrajodphenolphtaleïn* aus, welches ein amorphes, fast weifses, bei ca. 220°, ohne zu schmelzen, sich unter starker Jodentwickelung zersetzendes, in Alkalien leicht, in Alkohol schwer, in Eisessig, Chloroform und Aether etwas leichter, in Wasser und Säuren nicht lösliches Pulver darstellt. Beim Kochen mit starker Schwefelsäure und Salpetersäure wird es unter reichlicher Jodabgabe zersetzt. In krystallinischer Form erhält man es, wenn man das amorphe Product in alkoholischer Natronlauge löst und in der Siedehitze mit alkoholischer Salzsäure fällt. Beim Erkalten scheidet es sich dann in schwach gelben, körnigen Kryställchen ab. Wird eine bis auf — 5° abgekühlte, stark alkalische Lösung von Tetrajodphenolphtaleïn unter fortwährender starker Abkühlung mit Salzsäure versetzt, welche ebenfalls bis unter 0° abgekühlt ist, so scheidet sich ein gelblichbrauner Niederschlag ab, welcher die freie *Tetrajodphenolphtaleïncarbinolcarbonsäure*, $C_6H_4[-C(C_6H_2J_2OH)_2OH, -COOH]$, darstellt. Dieselbe unterscheidet sich von dem Tetrajodphenolphtaleïn durch den Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser und zeichnet sich vor demselben durch ihre leichte Löslich-

[1]) Ber. 28, 1603—1611.

keit in Chloroform und Aether aus. In Natronlauge löst sie sich mit blauer Farbe, und Säuren fällen aus dieser Lösung wieder das Tetrajodphenolphtaleïn aus. Die Salze des Tetrajodphenolphtaleïns sind amorph und sehr beständig, nur die Alkalisalze werden beim Liegen an der Luft langsam durch die Kohlensäure zersetzt. Die Alkalisalze haben die allgemeine Formel C_6H_4 $[-C(C_6H_2J_2OM)_2, -CO-O]$, so dafs das Tetrajodphenolphtaleïn in ihnen wie eine zweibasische Säure fungirt. Es verdrängt in der Wärme Kohlensäure aus ihren Salzen, dagegen ist das Verhalten in der Kälte das umgekehrte, indem hier die Kohlensäure das Tetrajodphenolphtaleïn aus seinen Alkalisalzen frei macht. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* stellen rein blaue, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen dar; das *Lithiumsalz* ist mehr blaugrün gefärbt. Im wasserfreien Zustande sind die Alkalisalze nicht blau gefärbt, sondern stellen hellbraune Verbindungen dar, welche sich durch Wasseraufnahme blau färben. Das *Ammoniumsalz* des Tetrajodphenolphtaleïns ist nicht isolirbar. Von den die allgemeine Formel $C_6H_4[-C(C_6H_2J_2O)_2M, -CO-O]$ besitzenden Erdalkalisalzen bilden das *Calcium-* und *Baryumsalz* graublaue, in heifsem Wasser nur wenig, in kaltem Wasser fast gar nicht lösliche Pulver. Das *Zink-*, *Eisenoxydul-*, *Manganoxydul-*, *Blei-* und *Quecksilbersalz* sind sich äufserlich sehr ähnliche, hellbraune, völlig unlösliche, gegen Licht, Feuchtigkeit und Luft beständige Pulver und entsprechen in ihrer Constitution den Erdalkalisalzen. Das *Eisenoxyd-*, *Manganoxyd-*, *Wismuth-* und *Aluminiumsalz* sind ebenfalls braune Pulver, sie haben die allgemeine Zusammensetzung $[C_6H_4(-C[C_6H_2J_2O]_2, -CO-O)]_3M_2$. Die Jodirung des Phenolphtaleïns wurde im Weiteren noch in ammoniakalischer Lösung, in Barytwasser, in alkoholischer Lösung und in Boraxlösung vorgenommen, stets aber nur das oben beschriebene Tetrajodphenolphtaleïn erhalten. Das Tetrajodphenolphtaleïn und seine Salze besitzen stark antiseptische Eigenschaften. Während das Natriumsalz des Tetrajodphenolphtaleïns gegenüber pathogenen Bacterien im Reagensglase eine stark entwickelungshemmende Wirkung erkennen läfst, zeigt das Tetrajodphenolphtaleïn im Reagensglase so gut wie keine antibacterielle Eigenschaften, wohl aber in seiner Anwendung auf den lebenden Organismns. Während aber das Jodoform z. B. erst durch die Abspaltung von Jod im Organismus wirksam wird, scheint die antiseptische Wirkung bei dem Tetrajodphenolphtaleïn dem Molekül als Ganzem eigen

zu sein und nicht erst durch Jodabspaltung bedingt zu werden. Es besteht mithin ein scharfer Unterschied zwischen Substanzen, deren Zersetzungsproducte mit anderen Körpern, wie es bei dem Jodoform der Fall ist, erst die antiseptische Wirkung entfalten und solchen, die, wie das Tetrajodphenolphtaleïn, als ganzes, unzersetztes Molekül wirken. *Wt.*

C. Gräbe. Ueber die Constitution des Fluoresceïns[1]. — Verfasser hat durch Versuche, in welchen es ihm weder gelungen ist, das aus dem Fluoresceïn durch Schmelzen mit Kalihydrat erhaltene Baeyer'sche *Monoresorcinphtaleïn*, noch auch die Ester desselben zu Anthrachinonderivaten zu condensiren, mit grofser Wahrscheinlichkeit festgestellt, dafs das *Monoresorcinphtaleïn* nach der Formel:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-C_6H_2(OH)_2\\COOH\end{matrix}\right.$$

constituirt ist, in welcher das Carboxyl zwischen den beiden Hydroxylen steht und nicht nach der Formel:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-C_6H_3(OH)OH,\\COOH\end{matrix}\right.$$

woraus sich auch eine neue Ansicht über die Stellung der Hydroxyle im *Fluoresceïn* ergiebt, indem bei der Bildung desselben der Methankohlenstoff wenigstens in einem der beiden Resorcine zwischen die beiden Hydroxyle treten mufs, wobei dann noch zu entscheiden bleibt, ob die Paarung mit dem zweiten Resorcin in derselben Weise erfolgt, oder ob bei diesem ein Hydroxyl die Parastellung einnimmt. *Wt.*

G. Heller. Ueber die Constitution des Fluoresceïns und Eosins[2]. — Verfasser fand, dafs die nach den Angaben der Farbenfabriken Elberfeld[3] durch Behandeln von Dioxybenzoylbenzoësäure mit Brom entstehende, bei 224° schmelzende *Dibromdioxybenzoylbenzoësäure* mit dem von Baeyer[4] aus dem Eosin durch Erhitzen mit concentrirter Natronlauge erhaltenen Dibrommonoresorcinphtaleïn identisch ist, und dafs dieselbe (5 g) sich beim zweistündigen Erhitzen mit Schwefelsäure (40 g) von 20 Proc. Anhydridgehalt zu dem von Plath[5] durch directes Bromiren von Xanthopurpurin gewonnenen *Dibromxanthopurpurin* condensirt, welches beim Eingiefsen des Reactionsproductes in

[1] Ber. 28, 28—31. — [2] Daselbst, S. 312—316. — [3] Friedländer, Bd. II, S. 84. — [4] Ann. Chem. 183, 56. — [5] Ber. 9, 1205.

Eiswasser in orangefarbigen, krystallinischen Flocken ausfällt und aus Eisessig in feinen, rothorangefarbigen, bei 227 bis 230° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Auf gleiche Weise läfst sich auch die Monooxybenzoylbenzoësäure bromiren und condensiren; das hierbei entstehende Condensationsproduct erwies sich als identisch mit dem von Baeyer[1]) aus dem Tetrabromphenolphtaleïn durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Dibromoxyanthrachinon. Durch den hier durch die Ueberführung der Dibromdioxybenzoylbenzoësäure in das Dibromxanthopurpurin zum ersten Male durchgeführten Uebergang eines Fluoresceïnderivates in ein solches der Anthrachinonreihe ist die Frage nach der Stellung des zweiten Hydroxyls in den hier besprochenen Verbindungen in einer Weise, welche die von Gräbe[2]) vermuthete Fluoresceïnformel ausschliefst, erledigt, zugleich aber auch für die Dibromdioxybenzoylbenzoësäure und das Eosin die Stellung der Halogene ermittelt. Die Constitution der besprochenen Verbindungen findet in folgenden Symbolen:

Dioxybenzoylbenzoësäure (Monoresorcinphtaleïn)

Dibromdioxybenzoylbenzoësäure (Dibrommonoresorcinphtaleïn)

Fluoresceïn

Eosin

ihren definitiven Ausdruck. *Wt.*

Richard Meyer. Zwei vorläufige Mittheilungen[3]). — Bezüglich der Constitution des *Fluoresceïns* und besonders bezüglich der Stellung der Hydroxylgruppen in dem Fluoresceïnmolekül hat schon G. Heller[4]) den Nachweis geführt, dafs mindestens eine

[1]) Ann. Chem. 202, 137; JB. f. 1878, S. 551. — [2]) Ber. 28, 28; siehe das vorangehende Referat. — [3]) Ber. 28, 1576—1577. — [4]) Ber. 28, 312; siehe das vorangehende Referat.

der beiden Hydroxylgruppen dem Phtalsäurerest gegenüber die Parastellung einnimmt. Verfasser wies nun nach, dafs auch die zweite Hydroxylgruppe dem Phtalsäurerest gegenüber die Parastellung einnimmt. — Bezüglich der Frage, ob durch Umsetzung von Phtalylchlorid mit Alkoholen einerseits und von phtalsaurem Silber mit Alkyljodiden andererseits identische oder isomere Verbindungen entstehen, fand Verfasser, dafs sowohl aus Phtalylchlorid und Natriumbenzylat, als auch aus phtalsaurem Silber und Benzyljodid derselbe grofse, prismatische, bei 42 bis 44° schmelzende Krystalle darstellende *Phtalsäure-Benzyläther* erhalten wird. Auch aus Phtalylchlorid und benzoësaurem Silber, wie auch aus Benzoylchlorid und phtalsaurem Silber wurde nur dasselbe, bei 123° bis 124° schmelzende, in Nadeln krystallisirende *gemischte Anhydrid der Benzoësäure und Phtalsäure* erhalten. *Wt.*

Richard Meyer. Zur Constitution des Fluoresceïns [1]). — Verfasser wies darauf hin, dafs beim Schmelzen von *Fluoran* mit Kali die Reaction in zwei Phasen verläuft, welche sich ziemlich scharf von einander trennen lassen. Schmilzt man Fluoran (5 g) im Silbertiegel mit Aetzkali (25 g) und unterbricht die Schmelze, wenn die Masse sich in zwei Schichten getrennt hat, von welcher die untere, schwach gefärbte sich abgiefsen läfst und aus fast reinem Aetzkali besteht, während die obere rothbraune Schicht im Tiegel zu einer festen Masse erstarrt, so erhält man aus der letzteren Schicht als Product der Schmelze *Benzoësäure* und *o-Dioxybenzophenon*. Wird das *Fluoran* (5 g) aber mit Aetzkali (15 g) so lange geschmolzen, bis sich eine homogene Masse gebildet hat, so erhält man als Product der Schmelze Benzoësäure, Salicylsäure und Phenol. Hiernach zerfällt das Fluoran beim Schmelzen mit Kali zunächst, ebenso wie bei der Destillation mit Kalk [2]), in Benzoësäure und Xanthon. Das Xanthon wird aber dann zunächst in o-Dioxybenzophenon übergeführt, und dieses dann in Salicylsäure und Phenol gespalten. Das *Fluoresceïnchlorid* scheint sich bei der Kalischmelze wenigstens theilweise ebenso wie das Fluoran zu verhalten, doch verläuft der Procefs hier nicht ganz glatt. Die Reaction scheint einheitlicher zu verlaufen, wenn an Stelle des Kalis Aetznatron zur Verwendung kommt. — Hieran anschliefsend bemerkte Verfasser noch, dafs die von Br. Pawlewski [3]) aus Phtalylchlorid und Phenol erhaltene und als „*Isophenolphtaleïn*" bezeichnete Verbindung $C_{20}H_{14}O_4$ nach Bildung

[1]) Ber. 28, 428—432. — [2]) Ber. 25, 2118; JB. f. 1892, S. 1538 ff. — [3]) Ber. 28, 108; siehe diesen JB., S. 1873 f.

und Eigenschaften nichts anderes als der längst bekannte *Phtalsäure-Phenyläther* ist. — Schliefslich theilte Verfasser noch zur Charakteristik der früher von ihm [1]) durch Reduction des Fluorans erhaltenen *Hydrofluoransäure*, $COOH-C_6H_4-CH(-C_6H_4-, -C_6H_4-)O$, mit, dafs ihre Salze, selbst die der Alkalien, sich durch grofse Schwerlöslichkeit auszeichnen. Das *Natriumsalz* bildet farblose, naphtalinähnliche Blättchen; das *Baryum*- und *Magnesiumsalz* sind mikrokrystallinische, das *Strontium*-, *Zink*-, *Kupfer*- und *Silbersalz* amorphe Niederschläge. Der *Methyl*- und *Aethyläther* wurden durch Einleiten von Salzsäuregas in die methyl- bezw. äthylalkoholische Lösung der Säure erhalten. Der *Methyläther* krystallisirt in langen, bei 123 bis 125° schmelzenden Nadeln, der *Aethyläther* bildet bei 99 bis 101° schmelzende Blättchen. *Wt.*

O. Fischer und E. Hepp. Ueber Fluoresceïnäther [2]). — Die Verfasser erhielten den gefärbten *Fluoresceïn-Dimethyläther*,

$$C_{22}H_{16}O_5 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l} C_6H_3OCH_3 \\ >O \\ C_6H_3{=}O \end{array}\right. \\ COOCH_3, \end{array}\right.$$

nach folgendem Verfahren: 30 g Fluoresceïn wurden mit 10 g Kalihydrat in Methylalkohol in der Wärme gelöst, die Lösung sechs bis acht Stunden mit 30 g Jodmethyl am Rückflufskühler gekocht, darauf noch 2 bis 3 g Kalihydrat hinzugegeben und noch fünf bis sieben Stunden unter Zusatz von etwa 5 g Jodmethyl gekocht. Die Lösung wurde dann in Wasser gegossen, noch etwas Alkali zugegeben und filtrirt. Auf diese Weise wurde der orangefarbige Niederschlag frei von Fluoresceïn und von Monomethyläther erhalten. Der so gewonnene *Fluoresceïn-Dimethyläther* krystallisirt aus Eisessig in orangegelben, zu Büscheln vereinigten Aggregaten, aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol entweder in orangegelben Nadelbüscheln oder bei sehr langsamer Krystallisation in derben, tiefrothen, metallglänzenden Krystallen. Er schmilzt bei 208°. Bei dieser Darstellungsweise des gefärbten Dimethyläthers bildet sich keine Spur des von den Verfassern [3]) früher beschriebenen farblosen, bei 198° schmelzenden Dimethyläthers. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge wird der gefärbte Dimethyläther in den *Fluoresceïn-Monomethyläther*,

$$C_{21}H_{14}O_5 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l} C_6H_3OCH_3 \\ >O \\ C_6H_3{=}O \end{array}\right. \\ COOH, \end{array}\right.$$

[1]) Ber. 25, 1386, 2118; JB. f. 1892, S. 1538 ff. — [2]) Ber. 28, 396—399. — [3]) Ber. 27, 2790; JB. f. 1894, S. 1559 f.

übergeführt, welcher aus verdünntem Alkohol in schönen, scharfkantigen, tafel- oder prismenförmigen Aggregaten krystallisirt, die nach Messungen von O. Elterlein dem triklinen Systeme angehören und aus methylalkoholischer Lösung sich in fast farblosen, nur einen ganz schwachen Stich ins Gelbliche zeigenden Täfelchen ausscheidet. Er schmilzt bei 262° und färbt sich an ammoniakhaltiger Luft gelb. In Alkalien löst er sich mit tiefgelber Farbe, und diese Lösung besitzt eine schöne, grüne Fluorescenz, während der bei 208° schmelzende, gefärbte Fluoresceïn-Dimethyläther nur in neutraler Lösung, z. B. in Alkohol, eine grüne Fluorescenz zeigt und der farblose, bei 198° schmelzende Fluoresceïn-Dimethyläther nur in seiner Lösung in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure fluorescirt. Ebenso wie das Fluoresceïn[1]) läfst sich auch der Fluoresceïn-Monomethyläther in ein farbloses Anilid überführen, was man durch drei- bis vierstündiges Kochen desselben mit 2 Thln. Anilinchlorhydrat und 4 Thln. Anilin erreicht. Das Reactionsproduct wird durch Destillation mit Wasserdampf von Anilin befreit, darauf längere Zeit in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt und das durch Wasserzusatz ausgeschiedene, grau gefärbte Anilid durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Das so gewonnene *Anilid des Fluoresceïn-Monomethyläthers*,

$$C_{27}H_{19}NO_4 = C_6H_4\begin{cases} C\begin{cases} C_6H_3OCH_3 \\ \quad >O \\ C_6H_3OH \end{cases} \\ \quad\quad >O \\ C{=}NC_6H_5 \end{cases},$$

bildet farblose, bei ca. 280° schmelzende, unter dem Mikroskop prismatisch erscheinende Kryställchen, löst sich farblos in Alkalien, und zeigt diese Lösung keine Spur von Fluorescenz. Dagegen löst es sich, ebenso wie der farblose Dimethyläther resp. Diäthyläther des Fluoresceïns, in concentrirter Schwefelsäure oder in alkoholischer Salzsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Das Verhalten der hier beschriebenen Verbindungen stimmt befriedigend mit der Theorie von zwei verschiedenen Formeln für das Fluoresceïn überein. Die Abkömmlinge der Lactonformel sind farblos, die der Chinonformel gefärbt, wobei es immerhin möglich ist, dafs dem Fluoresceïn-Monomethyläther im freien Zustande, worin er kaum gefärbt erscheint, die Lactonformel, dagegen in alkalischer Lösung die Chinonformel zukommt. Bezüglich der

---

[1]) O. Fischer u. E. Hepp, Ber. 26, 2236; JB. f. 1893, S. 1381.

Fluorescenzerscheinungen bei den Fluoresceïnabkömmlingen ist die interessante Thatsache zu constatiren, dafs bei den Aniliden derselben die Fluorescenz von einer bestimmten Hydroxylgruppe abhängig ist. Das von den Verfassern früher (l. c.) beschriebene Fluoresceïnanilid zeigt in alkalischer Lösung eine schöne, grüne Fluorescenz, das Dimethylanilid zeigt sie weder in neutraler, noch in alkalischer Lösung, wohl aber in seinen Lösungen in concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure, mit welchen es gelbe Verbindungen liefert. Aber auch das noch eine Phenylhydroxylgruppe enthaltende Monomethylanilid fluorescirt nicht in alkalischer Lösung. Es ist also nur eine Hydroxylgruppe, welche dem Fluoresceïnanilid die Fähigkeit der Fluorescenz verleiht, und zwar diejenige, welche auch in den chinoiden Abkömmlingen als Phenylhydroxyl vorhanden ist. Wird diese Gruppe alkylirt, so hört die Fluorescenz auf. *Wt.*

R. v. Rothenburg. Zur Kenntnifs der Phtaleïnschmelze [1]). — Verfasser wies darauf hin, dafs die *Metamidophenol*- oder *Rhodaminschmelze* zum Nachweise der Orthostellung von Carboxylgruppen unbestreitbare Vorzüge habe vor der *Resorcinschmelze*, da das Eintreten der Fluoresceïnreaction bei der letzteren für das Vorliegen einer o-Dicarbonsäure nicht mafsgebend ist, indem das Resorcin mit einer Reihe von Substanzen, die keine o-Dicarbonsäuren sind, wie z. B. Glycol, Glycolsäure, Glycerin, Glycerinsäure, Erythrit, Mannit u. s. w., zu intensiv gefärbten Körpern vereinigt werden kann, die stark fluorescirende, alkalische Lösungen geben, wozu noch kommt, dafs das Resorcin auch beim Erhitzen für sich oder mit Condensationsmitteln stark fluorescirende Schmelzen giebt, eine Eigenschaft, die auf einer inneren, bisher noch nicht aufgeklärten Condensation des Resorcinmoleküls beruht. Die Rhodaminschmelze hat vor der Resorcinschmelze den Vorzug, dafs sie viel leichter und glatter vor sich geht, als jene, und keine Irrthümer zur Folge haben kann, da Metamidophenole für sich keine Farbenreaction zeigen. Auch eine Verwechselung der Rhodamine mit den ihnen nahe stehenden *Pyroninen* ist ausgeschlossen. Schliefslich wies Verfasser noch auf die *Fluoramine* hin, welche als zwischen Fluoresceïnen und Rhodaminen stehende Farbstoffe angesehen werden könnten. *Wt.*

Br. Pawlewski. Ueber Isophenolphtaleïn und Allofluoresceïn [2]). — Verfasser erhielt in Gemeinschaft mit V. Syniewski bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Phenol einen von ihm *Iso-*

[1]) J. pr. Chem. [2] 51, 578—580. — [2]) Ber. 28, 108—109, 2360—2362.

phenolphtaleïn benannten Körper von der Formel $C_6H_4[-CO-O, C(OC_6H_5)_2]$, welcher weifse, dünne, bei 69 bis 70° schmelzende Nadeln bildet und sich beim Kochen mit alkoholischem Kali in Phenol und Phtalsäure zersetzt. Bei der Einwirkung des Phtalylchlorids auf Brenzcatechin und Hydrochinon entstanden amorphe, bei höherer Temperatur nicht schmelzende Verbindungen, von denen die aus Hydrochinon gewonnene der Formel $C_6H_4[-CO-O, -CO_2C_6H_4]$ entsprach. Beim Erwärmen endlich von Phtalylchlorid mit Resorcin auf dem Wasserbade mit Lösungsmitteln oder auch ohne dieselben entstand eine mehr oder weniger roth gefärbte, nach dem Reinigen mehr oder weniger gelb gefärbte, zwischen 130 und 140° schmelzende, in alkalischer Lösung stark fluorescirende, amorphe Verbindung von der Formel $C_6H_4[-CO-O, -CO_2C_6H_4]$, welche als *Allofluoresceïn* bezeichnet wurde. Die Reinigung des gelb bis roth gefärbten Productes wurde durch mehrstündiges Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid auf 150 bis 170°, Abdampfen der Masse bis zur Trockne und mehrmaliges Auskochen derselben mit Alkohol oder Essigsäure erreicht und das *Allofluoresceïn* auf diese Weise in Gestalt einer amorphen, dem Schellack ähnlichen, nach dem Zerreiben kaum schwach gelblich gefärbten Masse erhalten. Nur einmal gelang es, dasselbe als vollkommen weifses, amorphes, bei 140° schmelzendes Pulver zu gewinnen. Das Allofluoresceïn ist in den meisten organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, in geringen Mengen löst es sich in siedender Essigsäure, etwas mehr in siedendem Essigsäureanhydrid und Essigäther, aus welchen Lösungen es sich amorph abscheidet. Im frischen Zustande löst es sich ziemlich leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten zu stark fluorescirenden Lösungen. Der getrocknete oder geschmolzene Körper löst sich selbst in concentrirten Alkalien sehr schwer. Die Lösungen des Allofluoresceïns in Ammoniak und Barytwasser fluoresciren grün, aber sehr viel schwächer. Die alkalischen Lösungen des gewöhnlichen Fluoresceïns und des Allofluoresceïns in Alkohol zeigen folgende Unterschiede: 1. das Fluoresceïn löst sich leicht, das Allofluoresceïn dagegen schwer und langsam, oder erst in der Wärme; 2. die Farbe des Fluoresceïns ist mehr mild und gelb, die des Allofluoresceïns ist härter, stärker grün und im durchfallenden Lichte mehr braunroth; 3. das Absorptionsspectrum des Fluoresceïns umfafst den gröfseren Theil der grünen Strahlen und reicht in Lösungen von 0,03732 Proc. bei einer 4,5 mm dicken Schicht bis zu den violetten Strahlen, während das Allofluoresceïn

ein Spectrum giebt, das weniger von den grünen und violetten Strahlen einnimmt; 4. die gleichprocentigen Lösungen beider unterscheiden sich qualitativ und quantitativ in der Intensität der Fluorescenz gleich nach der Bereitung der Lösung und beim Verdünnen mit Wasser. Das Allofluoresceïn giebt eine Lösung von mehr grüner, harter Fluorescenz, welche bei der Verdünnung aber eher verschwindet wie beim gewöhnlichen Fluoresceïn. Es giebt bei einer Verdünnung von 0,00001866 Proc. noch eine deutliche, grüne Fluorescenz, welche erst bei einer Verdünnung von 0,000001866 Proc. verschwindet, während das gewöhnliche Fluoresceïn bei einer Verdünnung von 0,000001866 Proc. auf schwarzem Hintergrund noch eine deutliche Fluorescenz zeigt. *Wt.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Nitrorosaminen. D. R.-P. Nr. 79673 [1]). — Werden statt der im Patent Nr. 75071 [2]) genannten Tetraalkyl-m-amidophenolphtaleïne symmetrische Dialkyl-m-amidophenolphtaleïne zur Einwirkung auf Dinitrochlorbenzol und p-Nitrobenzylchlorid gebracht, so entstehen dem Nitrorosamin analoge, tannirte Baumwolle gelbstichig färbende Farbstoffe. Sie sind in Sprit, Essigsäure, Wasser schwerer löslich als die entsprechenden tetraalkylirten Farbstoffe. *Smdt.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Phtalsäure-Rhodaminen und primären aromatischen Basen. D. R.-P. Nr. 80153 [3]). — Die Darstellung erfolgt entweder durch Einwirkung der primären aromatischen Basen auf freies oder salzsaures Rhodamin bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid oder durch längeres Erhitzen der Base mit dem betreffenden Rhodamin. Die Verbindungen sind schwach basisch, lösen sich in Säuren und fallen beim Zusatz von Wasser oder Natriumacetat unverändert wieder aus. Die schwach blaurothen Lösungen in Säure werden bei Zusatz von mehr Säure farblos; die Base bildet also wohl ein- und mehrsäurige Salze. Nach der Patentschrift Nr. 81958 [4]) sind die Verbindungen als *Rhodaminalphylimide* oder *Rhodaminanhydroanilide* aufzufassen. Sie unterscheiden sich von den ursprünglichen Rhodaminen dadurch, dafs ein Sauerstoffatom der anhydrischen Gruppe $<\substack{C \\ CO}>O$ durch die Phenylimidgruppe NC_6H_5 ersetzt ist. Mit rauchender Schwefelsäure gehen

[1]) Patentbl. 16, 240. — [2]) Daselbst 15, 489; JB. f. 1894, S. 1561. — [3]) Patentbl. 16, 280. — [4]) Daselbst, S. 575.

sie in Sulfosäuren über, welche Wolle in beliebig tiefen Tönen anfärben. *Smdt.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe aus der Rhodaminreihe. D. R.-P. Nr. 79856 [1]). — Die Condensationsproducte aus Fluoresceïnchlorid und Dichlorfluoresceïnchlorid einerseits und primären aromatischen Basen andererseits [siehe Pat. Nr. 49057 und 53300 [2])] lassen sich durch Erhitzen mit Halogenalkylen unter Zusatz von Alkali, am besten in alkoholischer Lösung, alkyliren. Die in das Condensationsproduct aus Fluoresceïnchlorid und o-Toluidin eingeführte Aethylgruppe zeigt gegen abspaltende Reagentien grofse Beständigkeit. Die mit den Sulfosäuren des äthylirten Körpers erzielten Färbungen sind bedeutend gelbstichiger und lebhafter, als die der nicht äthylirten Farbstoffe. *Smdt.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung saurer Farbstoffe der Rhodaminreihe. D. R.-P. Nr. 80777 [3]). — Fluoresceïnchlorid und p-Toluidin, Anilin und p-Phenetidin, sowie Dichlorfluoresceïnchlorid und p-Phenetidin geben Condensationsproducte, aus denen durch Halogenalkyl, z. B. Bromäthyl, unter Zusatz von Alkali und nachfolgende Sulfurirung saure Rhodaminfarbstoffe gewonnen werden. Zur Sulfurirung der äthylirten Producte ist längere Einwirkung der Sulfurirungsmittel, bezw. höhere Temperatur erforderlich, als bei den nicht äthylirten Ausgangsproducten. *Smdt.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid. D. R.-P. Nr. 81056 [4]). — Bei der Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von Fluoresceïnchloriden mit Aminen [5]) lassen sich statt der freien Basen auch deren Salze, am besten die Chlorhydrate, verwenden. *Smdt.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Phtalsäure-Rhodaminen und substituirten aromatischen Basen. D. R.-P. Nr. 81957 [6]). — Die Rhodamine verbinden sich unter Mitwirkung von Phosphoroxychlorid mit substituirten aromatischen Basen zu neuen Farbstoffen. So liefert m-Nitrodimethylanilin einen in Wasser, Essigsäure und Sprit leicht löslichen, Wolle blauroth, tannirte Baumwolle rothviolett färbenden Körper. *Smdt.*

---

[1]) Patentbl. 16, 241. — [2]) Daselbst 10, 757; 11, 711. — [3]) Daselbst 16, 337. — [4]) Daselbst, S. 429. — [5]) Daselbst 10, 757; 11, 711. — [6]) Daselbst 16, 575.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines Rhodaminfarbstoffes aus m-Oxydiphenylaminsulfosäure. D. R.-P. Nr. 80065 [1]). — m-Oxydiphenylaminsulfonsäure [siehe Patent Nr. 76415 [2])] und Phtalsäureanhydrid werden auf 140° erhitzt, bis keine Zunahme der Intensität des Farbstoffes mehr zu erkennen ist. Die Schmelze wird in heifsem Wasser und Soda gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt; die gefällte Farbstoffstoffsäure wird mit der berechneten Menge Soda zur Trockne gedampft. Der Farbstoff färbt Wolle und Seide roth, ist alkali- und seifenecht und sehr lichtbeständig. *Smdt.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Ueberführung der Rhodamine zweibasischer o-Carbonsäuren in stickstoffreichere Farbstoffe. D. R.-P. Nr. 81264 [3]). — Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Rhodamine der Phtalsäure und der Bernsteinsäure entstehen farblose stickstoffreichere Verbindungen, welche sich von den entsprechenden anhydrischen Rhodaminbasen dadurch unterscheiden, dafs ein Sauerstoffatom der Base durch die Imidgruppe ersetzt ist. Sie werden beim Erhitzen mit verdünnten Säuren auf höhere Temperatur in die Rhodamine zurückverwandelt. Durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel entstehen Farbstoffe, die sich von den ursprünglichen Rhodaminen durch einen blaueren Farbenton unterscheiden, ihnen sonst aber sehr ähnlich sind. Sie dürften als Nitrile anzusehen sein. *Smdt.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rhodamingruppe mittelst Chloralhydrat. D. R.-P. Nr. 81042 [4]). — Gleiche Moleküle von Chloralhydrat und einem dialkylirten m-Amidophenol treten beim Zusammenreiben unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zu farblosen Basen zusammen, die mit Säuren wohlcharakterisirte Salze geben. Werden diese Condensationsproducte mit gleichen Molekülen des zuerst verwendeten oder eines anderen dialkylirten m-Amidophenols erwärmt, so tritt bei Anwendung gröfserer Mengen und schnell gesteigerter Temperatur eine heftig verlaufende Reaction ein. Diese kann durch indifferente trockene Verdünnungsmittel (Sand, Kochsalz, Salpeter, entwässertes Natriumsulfat oder -acetat), Lösungsmittel (Benzol, Alkohol, Essigäther u. s. w.), durch salzsäurebindende Mittel (Kreide, Magnesia, Zinkoxyd) oder endlich durch Erhitzen in dünner Schicht und bei langsam von 40°

[1]) Patentbl. 16, 302. — [2]) Daselbst 15, 722. — [3]) Daselbst 16, 451. — [4]) Daselbst, S. 429.

bis auf 70 bis 80° steigender Temperatur gemäfsigt werden. Es entsteht das salzsaure Salz einer Leukobase bezw. diese selbst. Letztere färbt sich an der Luft und in einer Ammoniakatmosphäre blau, während ihre Salzlösungen durch Oxydationsmittel zu einem grünblauen Farbstoff oxydirt werden, der in wässeriger Lösung in der Kälte langsam, beim Erhitzen schnell in einen rothen Farbstoff der Rhodamingruppe übergeht. Die Farbstoffe färben Wolle in bläulichrothen Tönen; tannirte Baumwolle wird violettroth gefärbt. Bei dem Verfahren kann das Chloralhydrat durch das -alkoholat oder Chloral ersetzt werden. *Smdt.*

A. Grahl. Ueber Jod- und Jodosoisophtalsäure[1]). — Verfasser stellte *m-Jodisophtalsäure*, $C_6H_3J(COOH)_2$, ausgehend von der 1,3,5-Nitroisophtalsäure von Fittig, dar durch Lösen der aus dieser Säure durch Reduction entstandenen Amidosäure (10 g) in salzsäurehaltigem Wasser (200 g), Diazotiren mit 10 Proc. Natriumnitritlösung und Versetzen mit einer Lösung von Jodkalium (30 g) in Wasser (75 g). Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der entstandene röthlichgelbe Niederschlag abfiltrirt und getrocknet und die so erhaltene rohe Säure durch mehrstündiges Kochen in wässeriger Lösung mit Thierkohle gereinigt. Die so gewonnene *m-Jodisophtalsäure* bildet mikroskopische, glänzende, bei 288 bis 289° schmelzende, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in heifsem Wasser schwer, in kaltem Wasser fast nicht lösliche Nädelchen. Das *neutrale Silbersalz* stellt einen amorphen Niederschlag dar. Bei der Oxydation mit 15 ccm einer 2,5 proc. Kaliumpermanganatlösung und 2 ccm einer 10 proc. Schwefelsäurelösung und darauf folgendem nochmaligem Kochen unter Zusatz von 15 ccm heifsem Wasser wird die Säure (0,5 g) zum gröfsten Theil verbrannt und nur eine kleine Menge m-Jodisophtalsäure wird unverändert zurückgewonnen. Durch rauchende Salpetersäure wird die m-Jodisophtalsäure in eine *Nitrojodisophtalsäure* übergeführt, welche aus Eisessig in feinen, gelblichen Nadeln krystallisirt. Das beim Einleiten von trockenem Chlor in die in Chloroform aufgeschlämmte m-Jodisophtalsäure entstehende, eine gelbe, amorphe Masse darstellende *Jodidchlorid* erwies sich beim Behandeln mit Natronlauge im Ueberschufs als unfähig, Jodososäure zu bilden. Im Weiteren wies der Verfasser nach, dafs die von Klingel[2]) als o-Jodisophtalsäure beschriebene Verbindung und die von Hammerich[3]) durch Oxydation von Jod-m-xylol erhaltene o-Jodisophtalsäure irrthümlich als solche bezeichnet

---

[1]) Ber. 28, 84—90. — [2]) Ber. 18, 2701; JB. f. 1885, S. 1640 ff. — [3]) Ber. 23, 1634; JB. f. 1890, S. 907 f.

werden. Er fand, dafs die von Hammerich (l. c.) als o-Jodisophtalsäure beschriebene Säure in Wirklichkeit *p-Jod-m-toluylsäure*, $C_6H_3J(CH_3)COOH$, ist, welche aus mit Wasser verdünntem Eisessig krystallisirt und bei 214 bis 215° schmilzt. Das *Silbersalz*, $C_6H_3J(CH_3)COOAg$, bildet eine weifse, amorphe Masse, das *Baryumsalz*, $[C_6H_3J(CH_3)COO]_2Ba$, farblose Krystalle. Das *Jodidchlorid*, $C_6H_3(CH_3)COOHJCl_2$, bleibt beim Verdunsten der mit Chlorgas gesättigten Chloroformlösung der Säure als amorphe, gelbe, leicht zersetzliche Masse zurück. Durch Lösen in Natronlauge und Oxydation mit einer Lösung von 15 g Kaliumpermanganat in 1300 g Wasser wird die p-Jod-m-toluylsäure (10 g) in die wirkliche *o-Jodisophtalsäure*, $C_6H_3J(COOH)_2$, übergeführt, welche in kaltem Wasser kaum, in heifsem Wasser schwer, in Aether, Alkohol und Eisessig leicht löslich ist und bei 285 bis 286° schmilzt. Das neutrale *Silbersalz*, $C_6H_3J(COOAg)_2$, bildet einen weifsen, amorphen Niederschlag. Durch Eintragen unter Eiskühlung in rauchende Salpetersäure (100 g) und Zersetzen der Lösung mit Eiswasser wird die o-Jodisophtalsäure (10 g) in die *Jodosoisophtalsäure*, $C_6H_3(COOH)_2JO$, übergeführt, welche aus Wasser in farblosen, glänzenden, bei 269° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisirt und in der Kälte lebhaft auf Jodkalium einwirkt. Das *saure Natriumsalz der Jodosoisophtalsäure*, $C_6H_3(COOH)(COONa)JO . H_2O$, bildet 1 Mol. Krystallwasser enthaltende, gelbliche Blättchen. Das *saure Silbersalz*, $C_6H_3(COOH)(COOAg)JO$, wird durch Fällen der Lösung des sauren Natriumsalzes mit Silbernitrat als gelbe, amorphe, beim Erhitzen verpuffende Masse erhalten. Hiernach verhält sich die Jodosoisophtalsäure, entsprechend der o-Jodosobenzoësäure und der Jodosoterephtalsäure, vorwiegend wie eine einbasische Säure. *Wt.*

C. Häufsermann und Ed. Martz. Berichtigung[1]). — Die Verfasser haben im Hinblick auf die Thatsache, dafs die von V. Meyer[2]) resp. von V. Meyer und Soudborough[3]) erkannten Gesetzmäfsigkeiten bei der Bildung der aromatischen Säuren bis jetzt so gut wie keine Ausnahme aufweisen, das von ihnen früher[4]) beschriebene Einwirkungsproduct von Alkohol und Salzsäure auf die *Dinitroterephtalsäure*, $C_6H_2(\underset{[1]}{-COOH}, \underset{[3]}{-NO_2}, \underset{[4]}{-COOH}, \underset{[5]}{-NO_2})$, von Neuem untersucht und gefunden, dafs dasselbe nicht den Diäthylester, sondern den *Monoäthylester* darstellt. Derselbe löst

---

[1]) Ber. 28, 81—82. — [2]) Ber. 27, 510; JB. f. 1894, S. 1421 ff. — [3]) Ber. 27, 1580, 3146; JB. f. 1894, S. 1421 ff. — [4]) Ber. 26, 2983; JB. f. 1893, S. 1355 f.

sich leicht in Alkali und Soda, färbt sich aber, im Gegensatz zu der unveränderten Säure, auf Zusatz von Alkali im Ueberschufs nicht roth. Die wässerige Lösung des Esters zersetzt Silbercarbonat in der Wärme, wobei ein ziemlich leicht lösliches *Silbersalz* entsteht. Hiernach ordnet sich auch die m-Dinitroterephtalsäure dem von V. Meyer (l. c.) aufgestellten Gesetze unter. *Wt.*

W. Wislicenus und K. Goldstein. Synthesen mit Phenylmalonsäureester. I. Mittheilung [1]). — Die Verfasser fanden, dafs der durch die Kohlenoxydspaltung des Phenyloxalessigesters entstehende *Phenylmalonsäureester* [2]), $C_6H_5-CH(COOC_2H_5)_2$, sich nach der Methode von Conrad und Limpach mit alkoholischem Natriumäthylat und Halogenalkylen leicht alkyliren läfst. Der auf solche Weise dargestellte *Phenylmethylmalonsäureester*, $(C_6H_5-, CH_3-)C(COOC_2H_5)_2$, siedet unter 16 mm Druck bei 165 bis 166° und wird durch Erwärmen in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge ebenfalls in Alkohol gelösten Natriums und Wasser auf dem Wasserbade und Zersetzen des gebildeten Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure zu der *Phenylmethylmalonsäure*, $(C_6H_5-, CH_3-)C(COOH)_2$, verseift, welche bei 157° unter Kohlensäureentwickelung schmilzt. Das *Natriumsalz* bildet weifse, glänzende Blättchen. Das *Calciumsalz*, $C_{10}H_8O_4Ca.H_2O$, stellt einen körnig krystallinischen, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Niederschlag dar. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_8O_4Ag_2$, ist ein weifser, käsiger, unlöslicher Niederschlag. Das *Kupfersalz* bildet einen schönen blauen Niederschlag. Beim Schmelzen verwandelt die Phenylmethylmalonsäure sich unter Kohlensäureabspaltung in die *Hydratropasäure*, $C_6H_5-CH(CH_3)-COOH$, deren Silbersalz in büschelartig vereinigten Nadeln krystallisirt. Der durch Erhitzen von Phenylmalonsäureester mit der berechneten Menge Benzylchlorid und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung dargestellte *Phenylbenzylmalonsäureester*, $(C_6H_5-, C_6H_5-CH_2-)C(COOC_2H_5)_2$, bildet ein geruch- und farbloses, in der Kälte erstarrendes Oel. Es siedet unter 19 mm Druck bei 224°, ist in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Wasser nicht löslich und schmilzt bei 48 bis 49°. Bei der Verseifung geht er nur zum kleinen Theil in Phenylbenzylmalonsäure, in der Hauptsache unter Kohlensäureabspaltung in Benzylphenylessigsäure über. Die *Benzylphenylmalonsäure* wurde nur als krystallinische, in heifsem Wasser nicht

[1]) Ber. 28, 815—818. — [2]) W. Wislicenus, Ber. 27, 1091; JB. f. 1894, S. 1579 f.

sehr leicht lösliche Masse erhalten. Sie schmilzt bei 144° und geht dabei unter Kohlensäureabspaltung in die *Benzylphenylessigsäure* [1]) (*Dibenzylcarboxylsäure*), $C_6H_5-CH_2-CH(C_6H_5)-COOH$, über, welche bei 91° schmilzt und zwischen 330 und 340° siedet. Auch der *Allylphenylmalonsäureester* ist auf dem hier beschriebenen Wege darzustellen. Dagegen scheint die Einwirkung von Jod auf den Natriumphenylmalonsäureester nicht in der einfachen Weise, wie beim Malonsäureester, vor sich zu gehen. *Wt.*

C. Loring Jackson und J. J. Phinney. Notiz über den Trinitrophenylmalonsäureester [2]). — Die Verfasser theilen mit, dafs der schon früher von ihnen beschriebene *Trinitrophenylmalonsäureester (Pikrylmalonsäureester)* in zwei Formen krystallisirt, nämlich in den schon beschriebenen, langen, ziemlich dünnen, rechtwinkligen, bei 58° schmelzenden Platten und ferner in hexagonalen, bei 64° schmelzenden Platten mit einem sehr stumpfen Winkel an einem Ende und einem spitzen Winkel diesem gegenüber, oder in complexeren, von dieser sich ableitenden Krystallformen. Die erstere, niedriger schmelzende Form läfst sich durch Impfen ihrer Lösung mit einem Kryställchen der zweiten Form in diese überführen; dagegen ist es bis jetzt nicht gelungen, weder die zweite höher schmelzende Form in die erste, niedriger schmelzende Form umzuwandeln, noch diese erstere, bei 58° schmelzende Form überhaupt bei der Einwirkung von Pikrylchlorid auf Natriummalonsäureester wieder zu erhalten. Diese beiden Modificationen stehen ohne Zweifel in einem ähnlichen Verhältnisse, wie die verschiedenen Formen des von C. Loring Jackson und W. R. Bentley [3]) beschriebenen Anilidotrinitrotartronsäureesters, dagegen stehen sie wahrscheinlich nicht in Parallelismus mit den isomeren Formen des von W. Wislicenus [4]) entdeckten Formylphenylessigesters und zu den isomeren Oxymethylenverbindungen und 1,3-Triketonen von Claisen [5]). Durch Salpetersäure wird der Trinitrophenylmalonsäureester in einen in langen, flachen, weifsen, bei 109° schmelzenden Prismen krystallisirenden *Salpetrigsäureester*, $C_6H_2(NO_2)_3C(NO_2)(COOC_2H_5)_2$, übergeführt. Beim längeren Erhitzen mit Salpetersäure erhält man den entsprechenden *Tartronsäureester*, $C_6H_2(NO_2)_3C(OH)(COOC_2H_5)_2$, welcher scheibenförmig angeordnete, bei 117° schmelzende Nadeln bildet. Die bei der

[1]) A. Meyer, Ber. 21, 1311; JB. f. 1888, S. 1947 ff. — [2]) Ber. 28, 3066—3067. — [3]) Am. Acad. Proc. 26, 82; JB. f. 1892, S. 1977. — [4]) Ber. 20, 2933; 28, 767; JB. f. 1887, S. 1256 ff.; siehe auch diesen JB., S. 1826. — [5]) Ber. 25, 1785; 27, 114; Ann. Chem. 277, 184; JB. f. 1892, S. 1723 ff.; f. 1893, S. 1495 ff.; f. 1894, S. 1672.

Verseifung des Trinitrophenylmalonsäureesters mit verdünnter Schwefelsäure hinterbleibende *Trinitrophenylessigsäure*, $C_6H_2(NO_2)_3CH_2COOH$, krystallisirt in kurzen, bei 161° schmelzenden Nadeln. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser verwandelt dieselbe sich unter Kohlensäureabspaltung in das symmetrische Trinitrotoluol. *Wt.*

P. Jannasch und M. Weiler. Ueber die Oxydationsproducte des Isodurols. II. Mittheilung. Die zweibasischen Säuren [1]. — Wie schon früher [2] mitgetheilt, entstehen bei der Oxydation des Isodurols mit verdünnter Salpetersäure im geschlossenen Rohre verschiedene isomere Trimethylbenzoësäuren, und die Trennung der dabei entstehenden drei einbasischen Säuren von den homologen Carboxylderivaten erfolgt durch Destillation im Wasserdampfstrom. Der nicht mit den Wasserdämpfen übergehende Säureantheil wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, mit Zinn und Salzsäure reducirt, zur weiteren Reinigung in das Calciumsalz übergeführt, dieses mit Salzsäure zersetzt, und das erhaltene Säuregemisch aus Aceton umkrystallisirt und vermittelst der von V. Meyer [3] bei den einbasischen Säuren angewendeten Esterificationsmethode getrennt. Es wurden dabei zwei Säuren, eine esterificirbare und eine nicht esterificirbare, erhalten. Die esterificirbare Säure ist als eine *Dimethylisophtalsäure* aufzufassen, sie krystallisirt aus Aceton in kleinen, doppeltbrechenden, bei 334,5 bis 335,5° schmelzenden Prismen und sublimirt beim Schmelzen in grofsen, sechsseitigen Prismen mit gut ausgebildeten End- und Seitenflächen. Das *Calciumsalz*, $C_{10}H_8O_4Ca . 3^1/_2 H_2O$, bildet deutliche, kleine, glänzende, in Wasser äufserst leicht lösliche Nadeln. Die nicht esterificirbare Säure, welche als eine *Dimethylterephtalsäure* aufzufassen ist, weil sie beim Schmelzen kein Anhydrid und ebensowenig mit Resorcin erhitzt eine Fluoresceïnreaction liefert, krystallisirt aus Aceton in glänzenden, einige Millimeter langen, concentrisch gruppirten, doppeltbrechenden Nadeln, sublimirt unter geringfügiger Zersetzung in wohlcharakterisirten Prismen, schmilzt bei 297 bis 298° und ist in Ligroin und Wasser kaum löslich. Ihr *Calciumsalz*, $C_{10}H_8O_4Ca . 2 H_2O$, bildet hübsche, kleine, doppelt brechende, in Wasser ungemein leicht lösliche Nadeln. *Wt.*

R. Blank. Ueber die Addition von Anilin und Phenylhydrazin an Benzalmalonsäureester [4]. — Verfasser erhielt bei der Ein-

---

[1] Ber. 28, 531—535. — [2] Ber. 27, 3443; JB. f. 1894, S. 1260 f. — [3] Ber. 27, 510; JB. f. 1894, S. 1421. — [4] Ber. 28, 145—148.

wirkung von Anilin (1 Mol.) auf die concentrirte Benzollösung des sauren Benzalmalonsäure-Methyläthers das *Anilinsalz des β-Anilidobenzylmalonsäure-Monomethyläthers*, $C_{23}H_{24}N_2O_4$, in Gestalt von weifsen, verfilzten, bei 97,5° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, leicht löslichen Nadeln. In verdünnter Salzsäure löst dasselbe sich zuerst klar auf, die Lösung trübt sich aber bald unter Entwickelung des Geruches nach Benzaldehyd; denselben Geruch bemerkt man beim Liegen des Salzes an feuchter Luft. Die Bildung dieses Salzes läfst schliefsen, dafs die Neigung der Estersäure zur Addition von Anilin mindestens ebenso grofs ist, als ihre Neigung zur Salzbildung mit derselben Base. Der bei der Einwirkung von Anilin auf den neutralen Benzolmalonsäure-Methyläther in Benzollösung entstehende *β-Anilidobenzylmalonsäure-Methyläther*, $C_6H_5CH(NHC_6H_5)CH(COOCH_3)_2$, wird aus dieser Lösung auf Zusatz von Ligroin in Gestalt von hübschen Nädelchen ausgefällt, welche bei 117 bis 118° schmelzen. Die gleiche Verbindung erhält man auch bei der Einwirkung von 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. des Esters. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht, in Wasser nicht löslich. Leitet man in die Lösung des β-Anilidobenzylmalonsäure-Methyläthers in wasserfreiem Aether trockenes Salzsäuregas, so fällt das *salzsaure Salz*, $C_{18}H_{19}NO_4.HCl$, aus, welches aber sehr unbeständig ist und schon beim Stehen über Natronkalk Salzsäure verliert. Durch Wasser wird es quantitativ wieder in Anilidobenzylmalonsäureester und Salzsäure zersetzt. Analog dem Anilin wirkt auch Phenylhydrazin auf den neutralen Benzalmalonsäure-Methyläther ein. Der hier entstehende *β-Phenylhydrazidobenzylmalonsäure-Methyläther*, $C_6H_5CH(NHNHC_6H_5)CH(COOCH_3)_2$, schmilzt bei 94,5° und verhält sich im äufseren Aussehen und in seinen Löslichkeitsverhältnissen ähnlich wie die Anilinverbindung. Beim Schmelzen desselben, sowie auch beim Kochen in absolut alkoholischer Lösung spaltet er Malonsäureester ab und verwandelt sich in das bei 157° schmelzende *Benzylidenhydrazon*, welches auch von W. Wislicenus [1]) schon beim Kochen von Benzalmalonsäure-Aethyläther mit Phenylhydrazin in absolut alkoholischer Lösung erhalten wurde. *Wt.*

J. Goldstein. Ueber die Additionen von aromatischen Basen an Benzal- und Furfuralmalonsäureester [2]). — Bei der Einwirkung molekularer Mengen von Anilin und Benzalmalonsäure-Diäthyl-

[1]) Ann. Chem. **279**, 25; JB. f. 1894, S. 2278. — [2]) Ber. **28**, 1450—1455.

äther in Benzollösung in der Kälte auf einander entsteht der *β-Anilidobenzylmalonsäure-Diäthyläther*, $C_6H_5-CH[-NHC_6H_5, -CH(COOC_2H_5)_2]$, welcher in farblosen, seideglänzenden, bei 98 bis 100° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in den gewöhnlichen Solventien, aufser Ligroin, leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Das *salzsaure Salz*, $C_6H_5-CH[-NHC_6H_5 . HCl, -CH(COOC_2H_5)_2]$, bildet ein weifses, krystallinisches Pulver, welches leicht Salzsäure verliert und durch Wasser sofort in seine Componenten zerlegt wird. Der in analoger Weise durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Benzalmalonsäure-Diäthyläther gewonnene *β-Phenylhydrazidobenzylmalonsäure-Diäthyläther*, $C_6H_5-CH[-NH-NH-C_6H_5, CH(COOC_2H_5)_2]$, krystallisirt aus wasserfreiem Aether in schönen, bei 79 bis 80° schmelzenden, in Wasser und kaltem Ligroin nicht, in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Prismen und spaltet sich beim Erhitzen auf 160° in Malonsäure-Diäthyläther und Benzylidenhydrazon. Das *salzsaure Salz*, $C_6H_5-CH[-NH-NH-C_6H_5 . HCl, -CH(COOC_2H_5)_2]$, stellt ein weifses, krystallinisches Pulver dar. Bei der Verseifung des β-Phenylhydrazidobenzylmalonsäure-Diäthyläthers in absolut alkoholischer Lösung mit einer ebenfalls absolut alkoholischen Kalilösung erhält man das *Kaliumsalz der β-Phenylhydrazidobenzylmalonsäure*, $C_6H_5-CH[-NH-NH-C_6H_5, -CH(COOK)_2]$, in Gestalt eines grobkrystallinischen, schwach gelblichen, in kaltem Wasser leicht löslichen Salzes. Aus diesem Kaliumsalze durch verdünnte Salzsäure oder Essigsäure die freie *β-Phenylhydrazidobenzylmalonsäure* zu erhalten, gelingt nicht, da sofort Spaltung in Benzylidenhydrazon und Malonsäure eintritt. Dagegen lassen sich aus der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes durch Zusatz von Chlorbaryum, Chlorcalcium und Bleiacetat die entsprechenden Salze in weifsen Flocken fällen, während das Silber- und Kupfersalz nicht erhalten wurden, indem eine Ausscheidung von Silber- resp. Kupferoxydul eintrat. Das bei der Verseifung des β-Anilidobenzylmalonsäure-Diäthyläthers entstehende *Kaliumsalz der β-Anilidobenzylmalonsäure*, $C_6H_5-CH[NH-C_6H_5, -CH(COOK)_2]$, bildet in Wasser leicht lösliche Nädelchen, und aus demselben wurden das Baryum-, Calcium- und Silbersalz in Form von weifsen Niederschlägen, das Kupfersalz als bläulicher Niederschlag erhalten. Aus dem Kaliumsalz die freie *β-Anilidobenzylmalonsäure* zu gewinnen, gelingt auch nicht, indem hier ebenfalls Spaltung eintritt. Der durch Behandeln von Benzalmalonsäure-Diäthyläther in Benzollösung mit p-Toluidin gewonnene *β-p-Toluidobenzylmalonsäure-Diäthyläther*, $C_6H_5-CH[-NH-C_6H_4-CH_3, -CH(COOC_2H_5)_2]$, kry-

stallisirt aus Alkohol in weifsen, bei 80 bis 82° schmelzenden Nadeln, und der analog unter Anwendung von o-Toluidin dargestellte *β-o-Toluidobenzylmalonsäure-Diäthyläther*, C_6H_5–CH [–NH–C_6H_4–CH_3, –CH($COOC_2H_5)_2$], bildet durchsichtige, bei 67,5° schmelzende Prismen. Auch mit Benzidin und o-Toluylendiamin giebt der Benzalmalonsäure-Diäthyläther Additionsproducte. Der bei der Einwirkung von Anilin (1 Mol.) auf Furalmalonsäure-Diäthyläther (1 Mol.) in absolut ätherischer Lösung entstehende *β-Anilidofuralmalonsäure-Diäthyläther*, $C_{18}H_{21}O_5N$, krystallisirt aus Alkohol in schönen, durchsichtigen, bei 72 bis 73° schmelzenden Prismen. *Wt.*

R. Möhlau und F. Kriebel. Ueber 1,2-Dioxy-3-naphtoësäure[1]). — Die Verfasser suchten in Folgendem neue Gründe für die Auffassung der bei 216° schmelzenden β-Naphtolcarbonsäure als 2,3-Oxynaphtoësäure zu erbringen. Möhlau hatte schon früher[2]) die gleiche Amido-β-oxynaphtoësäure einmal aus der durch Einwirkung von α-Diazonaphtalinchlorid auf die β-Naphtolcarbonsäure gebildeten Naphtalinazo-β-oxynaphtoësäure und andererseits auch durch Reduction der α-Nitroso-β-oxynaphtoësäure erhalten. Es ergab sich nun, dafs diese Amido-β-oxynaphtoësäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Ammoniakaustritt in eine Dioxynaphtoësäure übergeht, welche sich mit der durch Anlagerung von Kohlensäure an β-Naphtohydrochinon entstehenden β-Naphtohydrochinoncarbonsäure identisch erwies. Da nun die β-Naphtolcarbonsäure die Reactionen einer Orthooxysäure zeigt, so mufs die Oxynaphtoësäure die Constitution der 1,2-Dioxy-3-naphtoësäure und die β-Naphtolcarbonsäure diejenige der 2,3-Oxynaphtoësäure besitzen. Die *Naphtalin-α1-azo-2-oxy-3-naphtoësäure*, $C_{10}H_5(\underset{[1]}{-N_{2(\alpha)}C_{10}H_7}, \underset{[2]}{-OH}, \underset{[3]}{-COOH})$, wurde in der Weise erhalten, dafs salzsaures α-Naphtylamin (50 g) in Wasser (1 Liter) gelöst, mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 (40,3 g) versetzt, danach unter Eiskühlung mit in wenig Wasser gelöstem Natriumnitrit von 92 Proc. (20,76 g) behandelt und die so erhaltene Diazolösung unter stetem Rühren in eine Lösung von β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzp. 216° (52,37 g) und Soda (14,77 g) in Wasser (3 Liter) eingetragen wurde. Das so gebildete Natriumsalz der Azosäure wurde in wässeriger Suspension bei Siedehitze mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die so gewonnene freie Azosäure durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Sie bildet

---

[1]) Ber. 28, 3089—3096. — [2]) Ber. 26, 3065; vgl. diesen JB., S. 1837.

rhombische Krystalle von prismatischem Habitus und ist in dünnen Schichten tief blutroth durchsichtig, in dickeren Schichten völlig undurchsichtig. Die Oberflächenfarbe ist messinggelb mit einer schwachen Neigung ins Grünliche. Die Säure beginnt bei 182° sich zu zersetzen, löst sich kaum in Wasser, schwer in Aether, Methyl- und Aethylalkohol und Aceton, leicht in Benzol, Toluol und Eisessig, ist in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich und in verdünnten Alkalien fast unlöslich. Sie färbt metallische Beizen an. Ihre Esterification gelang nicht, es zeigte sich aber dabei, dafs der β-Oxynaphtoësäure-Aethyläther in alkoholischer Lösung durch verdünnte alkoholische Natronlauge schon bei + 3° verseift wird. Durch Erhitzen mit einer Lösung von 40 g Zinnsalz in 100 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 (60 ccm) wird die Azosäure (10 g) zu der *1-Amido-2-oxy-3-naphtoësäure*, $C_{10}H_5(\underset{[1]}{-NH_2}, \underset{[2]}{-OH}, \underset{[3]}{-COOH})$, reducirt, welche Säure auch bei der Reduction der α-Nitroso-β-oxynaphtoësäure von v. Kostanecki erhalten wird. Die Säure wird in der Weise gereinigt, dafs sie (21 g) in möglichst wenig Alkohol von 96 Proc. bei 60° gelöst, die filtrirte Lösung bei Eiskälte mit Salzsäuregas gesättigt, das in kleinen, farblosen Krystallnadeln hierbei ausfallende Chlorhydrat mit wenig Wasser angerieben, mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt und aus der alkalischen Lösung die Amidosäure durch tropfenweisen Zusatz von Eisessig ausgefällt wird. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol von 96 Proc. bildet sie glänzende, gelbe, rhombische Krystalle von prismatischem Habitus, zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 205,5°, löst sich schwer in heifsem Wasser, Benzol, Toluol und Chloroform, leicht in Aceton, Aether, Methyl- und Aethylalkohol und wird von concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe gelöst. Ihre alkoholische Lösung giebt mit wenig verdünntem Eisenchlorid eine auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid verschwindende violette Färbung. Durch sechs- bis achtstündiges Kochen mit einem Gemisch von 600 g Wasser und 36 g concentrirter Schwefelsäure wird die mit wenig Wasser angeriebene Amidooxynaphtoësäure unter Ammoniakabspaltung in die *1,2-Dioxy-3-naphtoësäure*, $C_{10}H_5(\underset{[1]}{-OH}, \underset{[2]}{-OH}, \underset{[3]}{-COOH})$, übergeführt, welche nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol von 96 Proc. und Kochen der alkoholischen Lösung unter Wasserzusatz mit Thierkohle in glänzenden, hellgelben, unter Kohlensäureentwickelung bei 220,5° schmelzenden, in heifsem Wasser, Benzol, Toluol und Chloroform schwer, in Aceton, Aether, Methyl- und Aethylalkohol

und Eisessig leicht löslichen Tafeln erhalten wird. Die Säure wird durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung erst grün, dann roth, in wässeriger oder verdünnter alkoholischer Lösung sofort roth gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber, alsbald in grün umschlagender Farbe. Die alkoholische Lösung der Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung in der Wärme. Die ammoniakalische Lösung der Säure färbt sich bei Luftzutritt tiefroth. Mit Diazoverbindungen ist die Säure nicht combinirbar. Durch alle diese Eigenschaften erweist sie sich als völlig identisch mit der durch Einwirkung von Kohlensäure auf β-Naphtohydrochinonkalium bei 130 bis 150° entstehenden β-Naphtohydrochinoncarbonsäure. Der durch siebenstündiges Kochen der Säure (1 Thl.) mit absolutem Alkohol (20 Thln.) und concentrirter Schwefelsäure (2 Thle.) dargestellte *Dioxynaphtoësäure-Aethyläther*, $C_{10}H_5(OH)_2(COOC_2H_5)$, krystallisirt aus Aether in gelben, langen, rhombischen, bei 84 bis 84,5° schmelzenden, in Wasser schwer, in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Prismen. Der durch sechsstündiges Kochen der Säure (1 Thl.) mit wasserfreiem Methylalkohol (14 Thln.) und concentrirter Schwefelsäure (2½ Thln.) gewonnene *Dioxynaphtoësäure-Methyläther*, $C_{10}H_5(OH)_2(COOCH_3)$, bildet entweder gelbe, sehr feine, verfilzte Nadeln oder gelbe, unregelmäſsig umgrenzte Blätter und schmilzt bei 95 bis 96°. Gradenwitz[1]), der den Ester zuerst darstellte, fand seinen Schmelzpunkt bei 99°. Die *Diacetyldioxynaphtoësäure*, $C_{10}H_5(OCOCH_3)_2(COOH)$, durch einstündiges Kochen der Säure (5 g) mit Essigsäureanhydrid (50 g) und entwässertem Natriumacetat (5 g) erhalten, erscheint, aus 90 proc. Essigsäure krystallisirt, in fast farblosen, einen Stich ins Gelbliche zeigenden, unter Kohlensäureentwickelung bei 206,5 bis 207° schmelzenden, in Aether, Benzol und Toluol schwer, in Methyl- und Aethylalkohol, Chloroform und Eisessig leicht löslichen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber, in Grün übergehender Farbe. Eisenchlorid färbt ihre alkoholische Lösung grün. Durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 wird die 1,2-Dioxy-3-naphtoësäure zu *β-Naphtochinon-3-carbonsäure*, $C_{10}H_5(\underset{[1]}{-O}, \underset{[2]}{-O}, \underset{[3]}{-COOH})$ (die beiden O durch einen Strich verbunden), oxydirt, welche aus Eisessig in orangerothen, monoklinen, bei 154° unter Kohlensäureentwickelung sich zu zersetzen beginnenden, in heiſsem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform schwer, in Aceton, Eisessig, Methylalkohol, heiſsem

[1]) Ber. 27, 2623; JB. f. 1894, S. 1541 f.

Benzol und Toluol leicht löslichen Prismen krystallisirt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe löst. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Salzsaures Phenylhydrazin führt die Chinonsäure in Eisessiglösung unter Stickstoffentwickelung und Benzolbildung wieder in Dioxynaphtoësäure über. Der zuerst von Gradenwitz (l. c.) beschriebene *β-Naphtochinoncarbonsäure-Methyläther*, $C_{10}H_5-O_2-COOCH_3$, wurde durch Oxydation von Dioxynaphtoësäure-Methyläther (3,7 g) mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 (3,7 g) gewonnen. Er krystallisirt aus Methylalkohol in orangerothen, flachen Nadeln, welche bei 139 bis 140° schmelzen, nachdem von 121° an bereits Zersetzung eingetreten ist. Er löst sich schwer in Wasser, leicht in allen organischen Lösungsmitteln. In concentrirter Schwefelsäure ist er mit dunkelgelber Farbe löslich. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. *Wt.*

C. Liebermann. Ueber Cinnamylidenmalonsäure und die stereoisomeren Cinnamylidenessigsäuren (Phenylpentadiensäuren [1]). — Die Reindarstellung der vom Verfasser schon früher [2]) beschriebenen *Cinnamylidenmalonsäure*, $(C_6H_5)C_4H_3(COOH)_2$, geschieht am besten in der Weise, daſs man eine Mischung gleicher Theile (je 200 g) Malonsäure, Zimmtaldehyd und Eisessig neun Stunden gegen Licht geschützt auf dem Wasserbade erwärmt, die krystallinisch erstarrte Masse absaugt, mit Chloroform auswäscht und die so gewonnene rohe Säure zweimal aus möglichst wenig 99,5 proc. Alkohol umkrystallisirt, wobei die alkoholische Lösung so kurz wie möglich zu kochen ist. Die so gewonnene reine *Cinnamylidenmalonsäure* bildet tief citronengelbe, bei 208° schmelzende Nadeln, welche trocken und vor Licht geschützt aufzubewahren sind, da die Krystalle, dem Licht ausgesetzt, ihre gelbe Farbe verlieren, danach ungefähr 30° niedriger schmelzen und in Alkohol und ähnlichen Solventien sich viel leichter lösen, wie die ursprüngliche Säure. Trotzdem besitzen die farblos gewordenen Krystalle noch vollständig die Zusammensetzung der ursprünglichen Säure, $C_6H_5-CH=CH-CH=C(COOH)_2$. Beim Erhitzen in Chinolinlösung auf 160 bis 170° wird die Cinnamylidenmalonsäure unter Kohlensäureabspaltung in zwei isomere Säuren übergeführt, nämlich in die zuerst von Perkin [3]) gewonnene, bei 165° schmelzende *Cinnamylidenessigsäure* und eine leichter lösliche Säure, welche vom Verfasser als *Allocinnamylidenessigsäure*,

[1]) Ber. 28, 1438—1443. — [2]) Ber. 27, 289; JB. f. 1894, S. 1578 f. — [3]) JB. f. 1877, S. 791.

C_6H_5–CH=CH–CH=CH–COOH, bezeichnet wird. Dieselbe wird allein erhalten, wenn man auf 1 Mol. Cinnamylidenmalonsäure 1 Mol. Chinolin anwendet und 10 bis 15 Minuten auf 170 bis 175° in einem vorher auf die Temperatur erhitzten Oelbade erwärmt. Nach vollendeter Kohlensäureentwickelung wird die Masse in Aether gelöst, die ätherische Lösung zur Entfernung des Chinolins mit Salzsäure geschüttelt, daraus mit Sodalösung behandelt und aus der Sodalösung die *Allocinnamylidenessigsäure* mit Salzsäure ausgefällt. Sie ist zum Unterschiede von der Cinnamylidenessigsäure in Benzol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in hübschen, bei 138° schmelzenden Nadeln. Auch in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist die Allosäure viel leichter löslich als die bei 165° schmelzende Säure. Ein anderes Unterscheidungsmerkmal der beiden Säuren bildet das Natriumsalz, indem dasjenige der bei 165° schmelzenden Säure bei Sodaüberschufs sofort unlöslich ausfällt, während die Lösung der Allosäure unter denselben Verhältnissen klar bleibt. Auch das Calciumsalz der Allosäure ist in siedendem Wasser viel löslicher, wie das darin fast unlösliche Calciumsalz der bei 165° schmelzenden Säure. Beide Säuren reduciren in Sodalösung Kaliumpermanganat unter Bildung von Bittermandelöl; beim trockenen Erhitzen entwickeln beide Säuren Kohlensäure. Durch halbstündiges Erhitzen auf 195 bis 205° und ebenso durch Kochen in Benzollösung mit Jod wird die Allosäure in die gewöhnliche, bei 165° schmelzende Säure umgelagert. — In einer weiteren Mittheilung [1]) berichtete Verfasser über die Umlagerung der Allofurfuracrylsäure und der Allocinnamylidenessigsäure im Sonnenlicht. Die vom Verfasser [2]) schon früher beschriebene, bei 103° schmelzende *Allofurfuracrylsäure* ist von Fock krystallographisch untersucht. Sie krystallisirt monoklin, holoëdrisch. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}7011 : 1 : 0{,}7933$, der Winkel $\beta = 49^0 24^1/_2{}'$. Beobachtete Formen sind: $b = \{010\} \infty P \infty$; $c = \{001\}\, OP$; $m = \{110\} \infty P$; $q = \{001\}\, P \infty$; gemessene Winkel: $m:m = (110):(1\bar{1}0) = 56^0\, 4'$; $m:c = (110):(001) = 54^0\, 57'$; $q:c = (011):(001) = 31^0\, 4'$; $q:m = (011):(110) = 42^0\, 20'$; $q:m = (011):(1\bar{1}0) = 75^0\, 50'$. Die farblosen Krystalle sind theils kurz prismatisch nach der Verticalaxe, theils dick tafelförmig nach dem zweiten Pinakoid {010} und zeigen Dimensionen bis zu 4 mm. Von den angegebenen Formen herrschen gewöhnlich die beiden Pinakoide {010} und {001} vor. Die Spaltbarkeit ist ziemlich deutlich nach dem dritten Pinakoid {001};

[1]) Ber. 28, 1443—1448. — [2]) Daselbst, S. 129.

die Ebene der optischen Axen ist = 2. Pinakoid {010}. Verfasser fand, dafs die feingepulverte, durch Schütteln in Benzol (10 ccm) in der Kälte gelöste Allofurfuracrylsäure (0,8 g) vom Schmelzp. 103°, unter Zusatz von 0,05 bis 0,08 g in möglichst wenig Benzol gelöstem Jod dem Sonnenlichte ausgesetzt, rasch und glatt in die gewöhnliche, bei 141° schmelzende Furfuracrylsäure umgewandelt wird. Ohne den Jodzusatz erfolgt die Umlagerung im Sonnenlichte zwar ebenfalls, aber nicht so schnell und nicht so vollständig. Auch die Umlagerungsfähigkeit der bei 68° schmelzenden *Allozimmtsäure* durch directes Sonnenlicht wird durch gleichzeitig gelöstes Jod gefördert, aber keineswegs in einem mit dem Allofurfuracrylsäure vergleichbaren Mafse. Geradezu überraschend gestaltet sich aber die Umlagerung durch die combinirte Wirkung des Jods und des Sonnenlichtes bei der *Allocinnamylidenessigsäure.* Während die Umlagerung dieser Säure in Benzollösung ohne Jodzusatz durch directes Sonnenlicht innerhalb einiger Tage erfolgt, wird die mit 0,1 g Jod versetzte Allocinnamylidenessigsäure (0,6 g) in Benzollösung (12 ccm), dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, innerhalb einer Minute in die gewöhnliche, bei 165° schmelzende Säure umgelagert. Die Umlagerung einer solchen Lösung erfolgt im zerstreuten Tageslichte in 15 bis 25 Minuten, im elektrischen Bogenlichte (10 Amp.), bei 1,4 dm Abstand unter einem Winkel von 45° belichtet, in 10 Minuten, im Magnesiumlichte (500 Kerzen) bei demselben Abstand in 15 bis 20 Minuten und im Auerlicht bei gleichem Abstand in 35 Minuten. Hiernach kann die Umlagerung aromatischer Allosäuren durch das Sonnenlicht in die beständigeren Stereoisomeren wohl als eine allgemeine Gruppenreaction der aromatischen Säuren angesehen werden. Die Untersuchung anderer bekannter Umlagerungen organischer Verbindungen am Licht auf eine etwaige Beschleunigung derselben durch Jodzusatz zur Benzollösung ergab eine begünstigende Wirkung des Jodzusatzes weder beim Uebergang des *Anthracens* in Paraanthracen, noch bei der des *Zimmtsäureesters* in Polyzimmtsäureester. Die Benzollösung des *Thymochinons* ging am Licht nicht in Polythymochinon über, und auch eine Umwandlung des *Opianoximsäureanhydrids* gelang durch Belichtung der mit Jod versetzten Lösung nicht. *Wt.*

G. F. Jaubert. Ueber Derivate der Naphtalsäure [1,8-Naphtalindicarbonsäure][1]. — Verfasser untersuchte die Einwirkung von Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf das *Naphtal-*

---

[1]) Ber. 28, 360—364; Gazz. chim. ital. 25, I, 245—254.

säureanhydrid, welches, durch Oxydation des Acenaphtens nach der Methode von Gräbe und Gfeller[1]) dargestellt, in weifsen, centimeterlangen, bei 274° (corr.) schmelzenden Nadeln krystallisirt. Durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen von Naphtalsäureanhydrid mit Ammoniakflüssigkeit, unter Erneuern derselben, auf dem Wasserbade wurde das schon von Behr und van Dorp[2]) beschriebene *Naphtalimid*, $C_{10}H_6(CO)_2NH$, erhalten, das Rohproduct zur Entfernung des unverändert gebliebenen Naphtalsäureanhydrids mit Natronlauge gekocht und schliefslich aus concentrirter Salpetersäure umkrystallisirt. Es bildet schöne, weifse, centimeterlange, bei 300° schmelzende Nadeln, destillirt und sublimirt ohne Zersetzung, ist in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol wenig und in Benzol, Aether, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich. Dagegen löst es sich in Eisessig, in concentrirter Salpetersäure, ohne dabei ein Nitroproduct zu bilden, und in concentrirter Schwefelsäure mit einer charakteristischen, violetten Fluorescenz. Es besitzt saure Eigenschaften und bildet Salze. Das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6(CO)_2NK$, durch Behandeln des Naphtalimids in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge alkoholischem Kali gewonnen, stellt kleine, ungefärbte, in kaltem Alkohol wenig lösliche Nadeln dar. Das in gleicher Weise erhaltene *Natriumsalz*, $C_{10}H_6(CO)_2NNa$, bildet weifse, in Alkohol etwas lösliche Nadeln. Das Calcium-, Baryum-, Magnesium- und Bleisalz stellen weifse, krystallinische Pulver dar. Durch Erhitzen der Naphtalimidsalze mit Halogenalkylen im geschlossenen Rohre auf 150° erhält man die entsprechenden Alkylderivate. Das *Methylnaphtalimid*, $C_{10}H_6(CO)_2NCH_3$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weifsen, bei 205° schmelzenden Nadeln. Man erhält es auch beim dreistündigen Erhitzen von Naphtalsäureanhydrid mit 10 proc. Methylaminlösung auf 100°. Das *Aethylnaphtalimid*, $C_{10}H_6(CO)_2NC_2H_5$, bildet kleine, bei 148° schmelzende Nadeln. Das *Phenylnaphtalimid (Naphtalanil)*, $C_{10}H_6(CO)_2NC_6H_5$, wurde durch dreistündiges Erhitzen von Naphtalsäureanhydrid (20 g) mit Anilin (100 g) in Form von kleinen, weifsen, bei 202° schmelzenden Nadeln gewonnen. Das *o-Tolylnaphtalimid* schmilzt bei 214,2° und das *Benzylnaphtalimid* bei 196,6°. Das *Naphtaloxim (Naphtalhydroxamsäure)*, $C_{10}H_6(CO)_2NOH$, wurde durch zweistündiges Kochen von Naphtalsäureanhydrid (8 g) mit Hydroxylaminchlorhydrat (3,6 g), Natriumcarbonat (4 g) und Wasser (200 g) erhalten. Es bildet eine weifse, verfilzte, krystallinische, bei 284° schmelzende,

[1]) Ber. 25, 652; JB. f. 1892, S. 1013 f. — [2]) Ann. Chem. 172, 270.

in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Masse. Die Metallsalze des Naphtaloxims sind alle stark gefärbt, die Aether dagegen, wie das Oxim selbst, farblos. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6(CO)_2NONa$, erscheint in kleinen, zinnoberrothen, in Wasser leicht löslichen Krystallen. Das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6(CO)_2NOK$, krystallisirt in centimeterlangen, zinnoberrothen, in Wasser etwas weniger leicht löslichen Blättchen. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_6(CO)_2NOAg$, stellt ein rothbraunes, krystallinisches Pulver dar. Das durch Behandeln desselben mit Jodmethyl in der Kälte gewonnene *Methylnaphtaloxim*, $C_{10}H_6(CO)_2NOCH_3$, welches auch durch Erhitzen von Naphtaloximnatrium mit Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 150° erhalten wird, bildet kleine, weifse, bei 211° schmelzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Ligroin u. s. w. leicht lösliche Nadeln. Das *Aethylnaphtaloxim*, $C_{10}H_6(CO)_2NOC_2H_5$, erscheint in kleinen, bei 160° schmelzenden Nadeln. Das *Naphtalphenylhydrazon*, $C_{10}H_6(CO)_2N-NHC_6H_5$, durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Naphtalsäureanhydrid und Phenylhydrazin auf 170° dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in derben, bei 218,5° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Benzol, Ligroin und Chloroform leicht, in Alkohol und Aether wenig löslichen Prismen. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° wird es in das kleine, weifse, bei 230° schmelzende Blättchen darstellende *Acetylnaphtalphenylhydrazon*, $C_{10}H_6(CO)_2N_2(COCH_3)C_6H_5$, übergeführt. Das durch Erhitzen von Naphtalphenylhydrazon mit Benzoylchlorid auf 100° gewonnene *Benzoylnaphtalphenylhydrazon*, $C_{10}H_6(CO)_2N-N(COC_6H_5)C_6H_5$, bildet kleine, bei 235° schmelzende Nadeln. Das bei der Einwirkung von Reductionsmitteln auf Naphtalphenylhydrazon entstehende Reactionsproduct bildet anscheinend das Hydrazon des Oxynaphtalids [1]), da es sich bei der trockenen Destillation in Naphtalimid und Anilin spaltet. *Wt.*

G. F. Jaubert. Ueber das Phenolnaphtaleïn [2]). — Verfasser fand die Angabe von A. Terrisse [3]), dafs Phenol auf Naphtalsäureanhydrid bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, Chlorzink oder Zinnchlorid als Condensationsmittel nicht einwirkt, bestätigt. Dagegen fand er aber, dafs das gesuchte *Phenolnaphtaleïn* mit Leichtigkeit entsteht, wenn man Aluminiumchlorid als Condensationsmittel verwendet. Auch auf Dimethylanilin wirkt Naphtalsäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein, wobei ein

---

[1]) Gräbe und Gfeller, Ber. 25, 652; JB. f. 1892, S. 1013 f. — [2]) Ber. 28, 991—994; Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 392—395. — [3]) Ann. Chem. 227, 133; JB. f. 1885, S. 1286 ff.

grüner Farbstoff, anscheinend ein Dimethylanilinnaphtaleïn, erhalten wird, dessen Untersuchung aber noch nicht beendet ist. Zur Darstellung des *Phenolnaphtaleïns*, $C_{24}H_{16}O_4$, werden Naphtalsäureanhydrid (20 g) und Phenol (80 g) mit Aluminiumchlorid (50 g) ca. sieben Stunden auf 160° erhitzt, die noch heifse Schmelze in Wasser gegossen, zur Entfernung des überschüssigen Phenols mit viel Wasser gekocht, der in Wasser unlösliche Rückstand in der Wärme in verdünnter Natronlauge gelöst, und nach dem Erkalten das Phenolnaphtaleïn aus der filtrirten, tiefrothen Lösung mit Salzsäure ausgefällt. Um das Phenolnaphtaleïn aschenfrei zu erhalten, wird das trockene rohe Product mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt es dann in Form von amorphen Krusten zurück, und das so gewonnene, amorphe Phenolnaphtaleïn schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 120°. Aus absolut alkoholischer Lösung erhält man es als mikrokrystallinisches, weifses, über 200° unter Verkohlung und Entwickelung von Phenoldämpfen schmelzendes Pulver. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether, Eisessig u. s. w. leicht löslich. In Alkalien löst es sich mit fuchsinrother Farbe, doch spielt die Farbe mehr ins Blaue, wie diejenige der alkalischen Phenolphtaleïnlösung. Das durch fünfstündiges Erhitzen von bei 100° getrocknetem Phenolnaphtaleïn mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf 150°, Ausgiefsen der Schmelze auf Eis, Extrahiren in der Hitze mit Soda und Umkrystallisiren des unlöslichen Rückstandes aus Alkohol oder Aether entstehende *Phenolnaphtaleïnchlorid*, $C_{24}H_{14}O_2Cl_2$, bildet kleine, bei 180° schmelzende Nadeln. Das endlich nach den Angaben von Friedländer[1]) durch Behandeln einer alkalischen Phenolnaphtaleïnlösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylamin gewonnene *Phenolnaphtaleïnoxim*, $C_{10}H_6[-C(=C_6H_4=N-OH,-C_6H_4-OH),-COOH]$, bildet nach dem Reinigen durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Essigsäure ein kaum gefärbtes, krystallinisches, bei 220° schmelzendes, in Wasser unlösliches, in Eisessig wenig, in Alkohol sehr wenig lösliches, in Alkalien mit gelbbrauner Farbe lösliches Pulver. *Wt.*

August Pusch. Diphenacylessigsäure und ihre Reductionsproducte[2]). — Die von E. Sattler[3]) bei der Behandlung von Chloralacetophenon, $C_6H_5.CO.CH:CH.CCl_3$, mit heifser Sodalösung erhaltene Säure $C_{18}H_{16}O_4$ vom Schmelzp. 131 bis 132° hat

[1]) Ber. 26, 172; JB. f. 1893, S. 1378 f. — [2]) Ber. 28, 2102—2106. — [3]) Ber. 26, 913; JB. f. 1893, S. 825.

sich nach den Untersuchungen des Verfassers als identisch mit der von Kues und Paal[1]) aus Diphenacylmalonsäure dargestellten *Diphenacylessigsäure*, $(C_6H_5 . CO . CH_2)_2 . CH . COOH$, erwiesen. Aus beiden Präparaten wurde durch Reduction mit Natriumamalgam die *3, 4-Diphenyldioxypentamethen-1-carbonsäure*,

$$C_{18}H_{18}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 . C(OH) . CH_2 \\ \cdot \\ C_6H_5 . C(OH) . CH_2 \end{matrix} \rangle CH . COOH,$$

erhalten. Diese Säure krystallisirt aus Aceton in Nadeln vom Schmelzp. ca. 200°, ist unlöslich in Wasser, Chloroform und kaltem Benzol, schwer löslich in heifsem Benzol, leicht löslich in Aether, Alkohol und warmem Aceton. Als Nebenproduct der Reduction entsteht eine isomere Säure, welche aus Benzol in farblosen, in Wasser unlöslichen Nadeln vom Schmelzp. 162 bis 164° krystallisirt und vorläufig als *Allo-3, 4-Diphenyldioxypentamethen-1-carbonsäure* bezeichnet wird. Durch Reduction der beiden Diphenyldioxypentamethencarbonsäuren mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor bilden sich zwei stereoisomere *3, 4-Diphenylpentamethen-1-carbonsäuren*,

$$C_{18}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 . CH . CH_2 \\ \cdot \\ C_6H_5 . CH . CH_2 \end{matrix} \rangle CH . COOH,$$

vom Schmelzp. 186 bis 187° und 150 bis 152°. Die niedriger schmelzende Säure ist in Benzol sehr leicht löslich und wird als Allo-Säure bezeichnet. Von der 3, 4-Diphenylpentamethen-1-carbonsäure kann es, da die beiden Phenylgruppen zum Carboxyl gleiche Structurlage besitzen, drei geometrisch isomere Modificationen geben. In gleicher Anzahl können die Modificationen der Dioxysäure vorhanden sein. Welche der möglichen Configurationen jeder der beiden aufgefundenen Dioxysäuren und Diphenylcarbonsäuren zukommt, läfst sich vorläufig nicht entscheiden. *Min.*

August Pusch. Ueber ein bromhaltiges Nebenproduct von der Darstellung der Diphenacylessigsäure aus Bromacetophenon[2]). — Aus den Benzolmutterlaugen der aus Bromacetophenon nach dem Verfahren von Kues und Paal dargestellten Diphenacylessigsäure erhielt Verfasser eine *Verbindung* von der Formel $C_{18}H_{15}O_3Br$, die aus Benzol-Ligroin in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 159 bis 160,5° krystallisirt und mit concentrirter Natronlauge eine bromfreie Säure vom Schmelzp. 116 bis 117° liefert. Ueber die Constitution der bromhaltigen Verbindung, die

---

[1]) Ber. 19, 3147; JB. f. 1886, S. 1530 f. — [2]) Ber. 28, 2106—2107.

eine Keton-Carbonylgruppe zu enthalten scheint, läfst sich noch nichts Bestimmtes aussagen. *Min.*

C. Liebermann. Ueber α- und β-Isatropasäure[1]. — Verfasser suchte im Hinblick auf den von ihm[2] geführten Nachweis, dafs die verschiedenen Truxillsäuren unter sich raumisomere Dizimmtsäuren sind, festzustellen, dafs auch die den Truxillsäuren so ähnlichen dimolekularen Atropasäuren, welche von Fittig[3] als *α- und β-Isatropasäure* beschrieben sind, in dem gleichen Verhältnisse der Raumisomerie zu einander stehen. Bei der Esterificirung reiner, von β-Säure vollkommen freier *α-Isatropasäure* durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der Säure in dem achtfachen Gewicht absoluten Alkohols wurde stets ein Gemisch von Isatropasäure-Diäthyläther und Isatropaäthylestersäure erhalten, welche in der Weise getrennt wurden, dafs das Esterificirungsproduct nach dem Verjagen des Chloräthyls unter Kühlung in Sodalösung im Ueberschufs eingetragen und die Lösung dann ausgeäthert wurde, wobei der Isatropasäure-Diäthyläther in den Aether überging, während die Isatropaäthylestersäure aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure abgeschieden wurde. Der so gewonnene *Isatropasäure-Diäthyläther*, $C_{16}H_{14}(COOC_2H_5)_2$, welcher sich in Folge seiner grofsen Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln nur schwer reinigen läfst, bildet in Wasser und Soda unlösliche, bei 78 bis 79° schmelzende Nadeln. Er ist ein Gemisch von vorwiegend β- mit weniger α-Verbindung, indem er bei der Verseifung mit alkoholischem Kali bis zu 80 Proc. β-Isatropasäure liefert. Die *Isatropaäthylestersäure*, $C_{16}H_{14}(COOH)(COOC_2H_5)$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, wasserklaren, bei 186° schmelzenden, flächenreichen Prismen und ist, im Gegensatz zu den in Benzol nur spurenweise löslichen beiden Isatropasäuren, in Benzol in der Wärme leicht löslich. In einer Ausbeute von 90 Proc. erhält man die Isatropaäthylestersäure, wenn man α-Isatropasäure in ihrem achtfachen Gewicht Alkohol löst und die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung 48 Stunden stehen läfst, wonach sie fast vollständig auskrystallisirt und so gut wie rein ist. Bei ihrer Spaltung mit 33 proc. Kalilauge giebt sie ebenfalls ein Gemisch von α- und β-Isatropasäure, und zwar besteht dasselbe aus 2 Thln. β- und 1 Thl. α-Säure. Es ergiebt sich also hier ein sehr einfacher Weg, um zu der bisher so äufserst schwer zugänglichen β-Isatropasäure zu gelangen. Die Umlagerung der α- in

---

[1] Ber. 28, 137—143. — [2] Ber. 22, 2253; 23, 2516; JB. f. 1889, S. 1839 ff.; f. 1890, S. 1891. — [3] Ann. Chem. 206, 34; JB. f. 1881, S. 850 f.

die β-Isatropasäure erfolgt bei dem Procefs übrigens nicht durch die Salzsäure allein, sondern durch die Bildung der Estersäure, denn wässerige, rauchende Salzsäure liefs auch bei 40 stündigem Erhitzen auf 100° die α-Isatropasäure vollkommen unverändert. Die *β-Isatropasäure* giebt beim Einleiten von Salzsäuregas in ihre Lösung in dem achtfachen Gewicht absoluten Alkohols nur ca. 10 Proc. neutralen Ester, der Rest stellt eine Säure dar, welche leicht verharzt und erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig in Eigenschaften und Zusammensetzung mit der oben beschriebenen Isatropaäthylestersäure übereinstimmte. Verfasser nimmt an, dafs sich hier zuerst die isomere, labilere β-Isatropaäthylestersäure bildet, welche dann beim Umkrystallisiren und Reinigen allmählich in die oben beschriebene, stabilere Estersäure übergeht. Der durch Behandeln von β-isatropasaurem Silber in ätherischer Lösung mit Jodäthyl im Ueberschufs dargestellte neutrale *β-Isatropasäure-Diäthyläther*, $C_{22}H_{24}O_4$, ist ein auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringender Syrup. Die durch fünf- bis achtstündiges Erhitzen der Isatropasäuren mit ihrem ca. achtfachen Gewicht Acetylchlorid im geschlossenen Rohre auf 100° dargestellten *Anhydride* lassen sich nach dem Abdestilliren des Acetylchlorids von den unveränderten Säuren durch ihre Löslichkeit in Benzol trennen. Sie sind aber nur schwer rein zu erhalten, da bei ihrer Bildung auch eine theilweise Umlagerung von α- in β-Säure stattfindet. *Wt.*

Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

P. Lüdy. Ueber Airol[1]). — Verfasser beschrieb unter dem Namen „*Airol*“ ein von ihm dargestelltes *Wismuthoxyjodidgallat*, welches die Eigenschaften des Wismuthgallats (Dermatols) mit den antiseptischen Eigenschaften des Jods vereinigen soll. Es besitzt die Formel $C_6H_2[-OH, -OH, -OH, -COOBi(-OH, -J)]$ und bildet ein graugrünes, feines, voluminöses, geruch- und geschmackloses, lichtbeständiges, in feuchter Luft sich unter Jodverlust roth färbendes, feuchtes Lackmuspapier schwach röthendes Pulver, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht, in Natronlauge zu einer in Folge von Oxydation sich roth färbenden Flüssigkeit leicht löslich ist und auch von Säuren gelöst wird. Durch Wasser wird es zersetzt, beim Erhitzen desselben mit concentrirter Schwefel-

[1]) Pharm. Centr.-H. 16, 45—46; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 497.

säure oder Salpetersäure wird Jod frei. Schüttelt man seine Lösung in stark verdünnter Salzsäure mit Chloroform und Chlorwasser, so wird das Chloroform violett gefärbt. Aus seiner salzsauren Lösung fällt Schwefelwasserstoff Schwefelwismuth aus. Eisenchlorid färbt die salzsaure Lösung des Airols dunkelroth. Mit Vaseline und Salben läfst das Airol sich, ohne Veränderung zu erleiden, verarbeiten. *Wt.*

Hoffmann, Traub u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von Wismuthoxyjodidgallat. D. R.-P. Nr. 80399 [1]. — Wismuthsubgallat (Dermatol) nimmt beim Behandeln mit verdünnten Halogenwasserstoffsäuren an Stelle eines Hydroxyls neben dem Gallussäurerest noch ein Halogenatom auf; auch kann frisch gefälltes Wismuthoxyjodid durch Digeriren mit Gallussäure im Wasserbade vollständig in Wismuthoxyjodidgallat übergeführt werden. Nach einem weiteren *Patent Nr. 82593* [2] wird es ferner hergestellt durch Eintragen einer essigsauren Lösung von Wismuthnitrat in eine Lösung von Jodsalzen und Gallussäure oder Gallaten. Man kann auch auf Wismuthsubgallat, welches in einer Jodsalzlösung aufgeschwemmt ist, eine Jodwasserstoffsäure frei machende Säure einwirken lassen. An Stelle von Wismuthsubgallat läfst sich eine Mischung von Gallussäure, Gallaten und Wismuthlösung oder in Wasser aufgeschwemmtem Wismuthsubnitrat verwenden. Wismuthoxyjodidgallat wird in der Wundbehandlung benutzt. *Smdt.*

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Gallussäure. D. R.-P. Nr. 79571 [3]. — Wasserfreie Gallussäure wird mit Dimethyl- oder Diäthylanilin gemischt und hierauf zu dem Gemisch Phosphoroxychlorid zugesetzt. Es tritt selbständige Erwärmung, plötzlich heftiges Aufschäumen ein, und es entsteht eine klare, grüne Schmelze, die bei Zusatz von Wasser mit carmoisinrother Farbe in Lösung geht. Aus dieser wird der Farbstoff durch Natriumacetat in dunklen Flocken niedergeschlagen. Wird zur Schmelze Chlorzink zugefügt, so wird diese dunkler; bei Zusatz von viel Wasser fällt der Farbstoff direct aus. In Pastenform liefert er auf chromgebeizter Wolle lichtechte blaue Töne. *Smdt.*

L. Vignon. Fixirung von Tannin und Gallussäure auf Seide [4]. — Die vom Verfasser über die *Fixirung von Tannin und Gallus-*

---

[1] Patentbl. 16, 299. — [2] Daselbst, S. 675. — [3] Daselbst, S. 213. — [4] Compt. rend. 121, 916—919.

säure auf Seide angestellten Versuche ergaben folgende Resultate: Gesponnene Seide vermag sowohl Gallussäure wie auch Tannin zu fixiren. Während Gallussäure in 1 proc. Lösung bei 80° von Seide gar nicht fixirt wird, nehmen 100 Gewthle. Seide aus einer 4 proc. Gallussäurelösung bei 80° 7 bis 8 Gewthle. Gallussäure auf. Tannin wird von Seide verhältnifsmäfsig viel stärker fixirt, wie Gallussäure. Zeit, Temperatur und Concentration der Lösungen erleichtern die Absorption des Tannins bis zu einem Sättigungspunkte, welcher bei der Fixirung von 25 Thln. Tannin von 100 Thln. Seide erreicht zu sein scheint. Bringt man endlich Seide in eine gleiche Theile Tannin und Gallussäure enthaltende Lösung, so wird die Gallussäure anscheinend nicht auf der Seide fixirt. Die auf der Seide fixirte Gewichtsmenge entspricht nur dem Gehalte der Lösung an Tannin. *Wt.*

H. Schiff. Ueber das optische Verhalten der Gerbsäure[1]. — Verfasser wies darauf hin, dafs die Lösungen von natürlicher *Gerbsäure* ein deutliches Rechtsdrehungsvermögen besitzen, obwohl allgemein angenommen wird, dafs die Gallusgerbsäure optisch inactiv sei. So bestimmte er das Drehungsvermögen einer aus chinesischen Galläpfeln hergestellten 1 proc. Gerbsäurelösung zu + 0,57 bis + 0,67°, während die 2 proc. Lösung ein Drehungsvermögen von + 2,83° ergab. Eine aus hellen Smyrnagalläpfeln gewonnene Gerbsäure zeigte in 1 proc. Lösung ein Drehungsvermögen von + 0,67° und in 5 proc. Lösung ein Drehungsvermögen von + 3,34°. Reinstes im Handel vorkommendes Tannin (von Trommsdorf) zeigte in 1 proc. Lösung das Drehungsvermögen + 0,50° und ein Tannin von Schering zeigte in 1 proc. Lösung das Drehungsvermögen + 0,47°. Die aus diesen Lösungen durch Hydrolyse gewonnene *Gallusgerbsäure* erwies sich als optisch inactiv, und ebenso erwies sich die aus dieser Gallusgerbsäure vermittelst Arsensäure zurückgebildete *Gerbsäure* als optisch inactiv. Aus den obigen Zahlen läfst sich aber weder das wirkliche Drehungsvermögen der Gerbsäure ableiten, noch auch mit Sicherheit schliefsen, dafs die gewöhnliche, natürliche Gerbsäure optisch rechtsdrehend ist, während die künstlich dargestellte Gerbsäure optisch inactiv ist. *Wt.*

Fritz Günther. Das optische Verhalten und die chemische Constitution des Tannins[2]. — Eine 1 proc. Lösung von Reintannin lenkt die Ebene im Mittel um 1,50° nach rechts ab (im

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 437—442; Chemikerzeit. 19, 1680. — [2]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 5, 297—299; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 154—155.

200 mm Rohr und bei 20° C.). Verfasser schliefst daraus, dafs das Tanninmolekül mindestens ein asymmetrisches C-Atom enthalte, und die von H. Schiff für das Tannin aufgestellte Structurformel, die auf einer ätherartigen Verkettung zweier Moleküle Gallussäure beruht, unrichtig sein müsse. Schiff hat diese vom Verfasser früher ausgesprochene Ansicht bestätigen können [1]) und für die durch Kochen einer Gallussäurelösung mit Arsensäure erhaltene Digallussäure, die er für identisch mit der natürlich vorkommenden Digallussäure hält, unter Zugrundelegung der Claus-schen Diagonalformel, Structurformeln aufgestellt, die, wenn das Claus'sche Benzolschema Berechtigung hat, thatsächlich ein asymmetrisches C-Atom enthalten und daher der optisch activen Gerbsäure entsprechen könnten. Nach Schiff müfste dann auch die Monobromgallussäure optisch activ sein. Abgesehen also davon, dafs die von Schiff in Aussicht gestellten Publicationen theoretisch wichtige Aufschlüsse über das Benzolschema bringen müssen, bietet auch die optische Activität der Gerbsäure einen schätzenswerthen Factor für die quantitative Untersuchung der Handelstannine, in denen man auf optischem Wege den Gehalt an optisch-unwirksamer Gallussäure ermitteln könnte. Hierzu ist es nöthig, dafs das specifische Drehungsvermögen des durch Hautblöfse fällbaren Reintannins noch durch weitere Untersuchungen festgelegt wird. In der Praxis mufs dann stets an einer invertirten Lösung des zu untersuchenden Tannins aufserdem constatirt werden, dafs sie optisch inactiv ist, da vielfach Verfälschungen mit Dextrin und Zucker vorkommen. Verfälschungen der geringeren Handelssorten mit Stärke und Getreidemehl hat Verfasser öfter beobachtet; sie lassen sich leicht quantitativ bestimmen. Die zum Invertiren benutzte Schwefelsäure wird neutralisirt und der Zucker im Einhorn'schen Gährungssaccharometer vergohren; Gallussäure stört die Gährung nicht. Verfasser hat sogar in einem als „chemisch rein" bezeichneten Tanninfabrikat 13 bis 20 Proc. Kochsalz finden können; auch Bittersalz ist ein sehr beliebtes Verfälschungsmittel. *Schr.*

L. Fajans. Studien über Tannin [2]). — Verfasser versuchte vergeblich die Bedingungen festzustellen, unter welchen die Oxydation des *Tannins* zu Oxalsäure vermittelst Salpetersäure quantitativ verläuft. Im Weiteren fand er, dafs Tannin auch durch andere Oxydationsmittel in Oxalsäure übergeführt wird. So er-

---

[1]) Vgl. das vorangehende Referat. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 471—472.

hält man auch beim Erhitzen von Tannin mit Kaliumchlorat und Salzsäure Oxalsäure, während die dem Tannin nahestehende Gallussäure, welche durch Salpetersäure ebenfalls in Oxalsäure übergeführt wird, beim Behandeln mit Kaliumchlorat und Salzsäure keine Oxalsäure, sondern Isotrichlorglycerinsäure, $C_3H_3Cl_3O_4$, liefert. Aber die Bildung der Oxalsäure erfolgt nicht nur durch Oxydationsmittel in saurer Lösung, sondern auch durch alkalische Oxydationsmittel, indem man beim Erhitzen von Tannin mit Kaliumeisencyanid, $K_3Fe(CN)_6$, unter Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaction, Oxalsäure erhält; auch Natriumsuperoxyd reagirt mit Tannin unter Oxalsäurebildung. *Wt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von alkalilöslichen Acetylverbindungen der Gallussäureanhydride. D. R.-P. Nr. 78879 [1]). — Die Anhydride der Gallussäure (Tannin, α- oder β-Digallussäure) werden bei Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels mit einem nicht zu grofsen Ueberschufs an Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, oder mit Essigsäure unter Zusatz der gebräuchlichen Condensationsmittel (wie Phosphorchloride, geschmolzenes Natriumacetat, saure schwefelsaure Alkalien u. s. w.) behandelt. Der Essigsäurerest tritt ein- oder zweimal ein. Die Verbindungen sind dadurch als Arzneistoffe von Bedeutung, dafs sie den Magen in unlöslicher Form unzersetzt passiren und erst durch den alkalischen Darmsaft gelöst und unter Rückbildung von Tannin zersetzt werden. *Smdt.*

Eugen Bamberger. Zur Kenntnifs der Isocumarincarbonsäure [2]). — Dafs die als Oxydationsproduct des Dihydro-β-naphtols erhaltene Säure [3]) wirklich das Dihydrür einer *Isocumarincarbonsäure* ist, wird dadurch bewiesen, dafs die Isocumarincarbonsäure durch Reduction mit Natriumamalgam in dieselbe *Dihydroisocumarincarbonsäure*,

CO
O
CH.COOH,
CH_2

vom Schmelzp. 153,5° übergeht. Während Isocumarincarbonsäure schon in der Kälte durch Ammoniak in Isocarbostyrylcarbonsäure übergeführt wird, bleibt ihr Dihydroproduct selbst beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 150 bis 160° unverändert. — Beim

[1]) Patentbl. 16, 98. — [2]) Ann. Chem. 288, 134—138. — [3]) Vgl. Bamberger und Lodter, daselbst, S. 109; dieser JB., S. 1510 ff.

Kochen mit 40 proc. Natronlauge wird die Isocumarincarbonsäure in o-Tolylsäure, $C_6H_4(CH_3).COOH$, vom Schmelzp. 102 bis 103°, und Oxalsäure zerlegt. Auch andere α-Ketonsäuren werden durch Alkalien unter Abspaltung von Oxalsäure zerlegt, so z. B. die Brenztraubensäure, die Phtalonsäure, $COOH.C_6H_4.CO.COOH$, nicht aber die Benzoylameisensäure. *Min.*

J. Tcherniac in Freiburg im Br. Verfahren zur Darstellung der Phtalonsäure (Phenylglyoxyl-o-carbonsäure) durch Oxydation von Naphtalin mittelst Permanganaten. D. R.-P. Nr. 79693 vom 23. März 1894[1]. — Verfasser hat constatirt, dafs bei der bekannten Einwirkung von Permanganaten auf Naphtalin neben Phtalsäure und Kohlensäure in überwiegender Menge die Phenylglyoxyl-o-carbonsäure (vom Verfasser Phtalonsäure genannt), $COOH.C_6H_4.CO.COOH$, entsteht; sie wird von der Phtalsäure durch Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln (Wasser) oder durch Ueberführung in Salze getrennt. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether äufserst leicht löslich und krystallisirt aus kaltem Wasser in gröfseren derben Krystallen; vollkommen trocken schmilzt sie bei 144 bis 145°. Die Phtalonsäure soll zur Darstellung der Phtalsäure dienen. Zu diesem Zwecke wird direct das Einwirkungsproduct des Permanganats auf Naphtalin, nachdem man filtrirt und eingeengt hat, angesäuert und mit einem Oxydationsmittel behandelt. *Min.*

Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff.

R. Wegscheider. Untersuchungen über die Hemipinsäure und die Esterbildung[2]. — Die Darstellung der *Hemipinsäure* erfolgt am besten durch Ueberführung der Opiansäure in Hemipinsäure nach dem Vorgang von Goldschmiedt und Ostersetzer[3] durch Verseifung des nach den Angaben von C. Liebermann[4] beim $3\frac{1}{4}$stündigen Kochen von Opiansäure (1 Mol.) mit Hydroxylaminchlorhydrat (1,37 Mol.) entstehenden Hemipinimids mit Kalilauge. Die abweichenden Angaben von E. Schmidt und Schilbach[5], Goldschmiedt und Ostersetzer (l. c.) und W. H. Perkin jun.[6] erklären sich daraus, dafs der sogenannte Schmelzpunkt der Hemipinsäure in Wirklichkeit der Schmelz-

---

[1] Patentbl. 16, 191. — [2] Monatsh. Chem. 16, 75—152; Wien. Akad. Ber. 104, IIb, 117—194. — [3] Monatsh. Chem. 9, 766; JB. f. 1888, S. 2259 ff. — [4] Ber. 19, 2278; JB. f. 1886, S. 1483. — [5] Arch. Pharm. [3] 25, 168; JB. f. 1887, S. 2187. — [6] Chem. Soc. J. 55, 72 und 84; JB. f. 1889, S. 2009.

punkt eines Gemisches derselben mit ihrem Anhydrid ist, indem die Hemipinsäure schon bei 140° anfängt sich zu zersetzen. Nach Ansicht des Verfassers ist die Existenz einer hochschmelzenden Modification der Hemipinsäure unwahrscheinlich, und ist die hochschmelzende Säure von Perkin (l. c.) mit der gewöhnlichen, bei langsamem Erhitzen bei 161° schmelzenden Hemipinsäure identisch, während die niedrigschmelzende Modification von Perkin (l. c.) wahrscheinlich unreine Hemipinsäure gewesen ist. Der Krystallwassergehalt der Hemipinsäure ist offenbar auch von unbekannten Zufälligkeiten abhängig. Gewöhnlich findet man 2 Mol., doch sind auch $^1/_2$, 1 und $2^1/_2$ Mol. beobachtet worden. Bezüglich der Methylester der Hemipinsäure fand Verfasser Folgendes: Wird eine heiſse Lösung des bei 84° schmelzenden Opiansäure-Methyläthers (5 g) in Methylalkohol (10 ccm) in heiſses Wasser (100 ccm) gegossen und dann rasch mit einer siedenden Lösung von Kaliumpermanganat (3 g) in Wasser (250 ccm) versetzt, so entsteht die bei 121° schmelzende *α-Hemipinmethylestersäure*. Wird dagegen der Opiansäure-Methyl-ψ-äther in gleicher Weise mit Kaliumpermanganat oxydirt, so tritt nur Verseifung des Esters ein. α-Hemipinmethylestersäure entsteht ferner beim zweistündigen Kochen von Hemipinsäureanhydrid mit der 20 fachen Menge Methylalkohol. Ob daneben auch in geringer Menge *β-Hemipinmethylestersäure* gebildet wird, konnte noch nicht sicher nachgewiesen werden. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf Hemipinsäure erhält man je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Mengen von α- und β-Hemipinmethylestersäure und von *neutralem Hemipinsäure-Methyläther*. Der *neutrale Hemipinsäure-Methyläther*, $C_{12}H_{14}O_6$, krystallisirt aus concentrirter, alkoholischer Lösung in Tafeln, welche nach Messungen von R. Köchlin dem monosymmetrischen Systeme angehören. Das Axenverhältniſs ist $a:b:c = 1{,}1377:1:x$; der Winkel $\beta = 85^\circ 33'$. Beobachtete Formen sind: $a = (100)$, $c = (001)$, $m = (110)$; gemessene Winkel: $(100):(001) = 85^\circ 33'$; $(100):(110) = 48^\circ 36'$; $(001):(110) = 87^\circ 3^1/_2'$. Der Ester schmilzt bei 61 bis 62° und siedet unter 16,5 mm Druck unzersetzt bei 207° (uncorr.) bezw. bei 212° (corr.). Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kaliumsalz der Hemipinsäure entsteht ebenfalls ein Gemisch von neutralem Ester und von α- und β-Methylestersäure neben etwas freier Hemipinsäure. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung des neutralen Esters wurde derselbe theilweise zu Hemipinsäure und α-Methylestersäure verseift. β-Methylestersäure konnte dabei nicht isolirt

werden. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali giebt der neutrale Ester im Wesentlichen α-Methylestersäure neben geringen Mengen von Hemipinsäure. Die Krystalle der *α-Hemipinmethylestersäure*, $C_{11}H_{12}O_6$, haben nach neueren Messungen von v. Lang das Axenverhältnifs $a:b:c = 0,9105:1:1,0269$ und die Winkel: $\xi = 112^\circ 27'$, $\eta = 102^\circ 2'$ und $\zeta = 84^\circ 32'$. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen auf 200° geht die α-Methylestersäure in Hemipinsäureanhydrid über. Ihre Löslichkeit in siedendem Wasser ist ungefähr 1:50. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine Gelbfärbung und milchige Trübung unter gleichzeitiger grüner Fluorescenz der Lösung im auffallenden Lichte. Das *Silbersalz der α-Methylestersäure*, $C_{11}H_{11}O_6Ag$, bildet grauweifse, in Wasser ziemlich schwer lösliche, bei ungefähr 215° sich zersetzende, mikroskopische Krystalle, wobei aber statt des erwarteten benachbarten Dimethoxylbenzoësäureesters *Veratrumsäureester* entsteht. Die am besten durch nicht zu lange Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf Hemipinsäure dargestellte, bei 137° schmelzende *β-Hemipinmethylestersäure*, $C_{11}H_{12}O_6$, krystallisirt aus Wasser oder Aether in wasserfreien, centimeterlangen Prismen, deren Axenverhältnifs nach neueren Messungen $a:b:c = 0,6248:1:0,5336$ beträgt. Ihre Löslichkeit in Wasser ist bei 23° ca. 1:155 und bei Siedehitze weniger als 1:50. Ihre wässerige Lösung wird durch sehr verdünnte Eisenchloridlösung nicht gelb gefärbt. Das graue Krusten darstellende *Silbersalz* zersetzt sich beim Erhitzen auf ca. 230° ebenso wie das Silbersalz der α-Methylestersäure unter Bildung von Veratrumsäureester. Bezüglich der Aethylirung der Hemipinsäure[1]) ist noch nachzutragen, dafs man ebenso wie in der Methylreihe, so auch in der Aethylreihe zwei isomere Estersäuren erhält, deren Schmelzpunkte aber nur um 3° auseinander liegen, während die Differenz in der Methylreihe 16° beträgt. Die beiden Aethylestersäuren unterscheiden sich, wie die entsprechenden Methylverbindungen, durch die Eisenreaction. Die α-Hemipinäthylestersäure wurde durch Oxydation von Opiansäure-Aethyläther, die β-Hemipinäthylestersäure durch Einwirkung von Salzsäuregas und Alkohol auf Hemipinsäure gewonnen. Bei der Einwirkung von Alkohol auf Hemipinsäureanhydrid entsteht wahrscheinlich überwiegend, und bei der Verseifung des neutralen Esters ausschliefslich α-Estersäure. Zur Darstellung der *α-Hemipinäthylestersäure*, $C_{12}H_{14}O_6$, wurde Opiansäure-Aethyl-

[1]) Monatsh. Chem. 11, 538; JB. f. 1890, S. 1879 f.

äther [1]) (5 g) in Methylalkohol (15 ccm) gelöst, die Lösung in Wasser (1 Liter) von 85° eingetragen und mit einer heifsen Lösung von Kaliumpermanganat (5 g) in Wasser (100 ccm) oxydirt und die so gewonnene α-Estersäure durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Sie krystallisirt daraus, wie auch aus Aether, in Säulen, welche nach Messungen von Heberdey dem monoklinen Krystallsysteme angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1,461 : 1 : 1,122$, der Winkel $\eta = 101^\circ 17'$. Beobachtete Formen sind: (001), (100), (122) $(12\bar{2})$; gemessene Winkel: (001):(100) = 78°43'; (001):(122) = 49° 43'; (100):(122) = 68° 24'; (122):$(12\bar{2})$ = 87° 36'. Diese aus Aether gewonnenen Krystalle stimmen mit den aus Benzol erhaltenen nicht überein, sie sind aber beide wasserfrei, und es liegt hier Dimorphie der wasserfreien Verbindung vor. Aus Wasser krystallisirt die α-Estersäure in langen, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln, aus alkoholischer Lösung wird sie durch Wasser mit 1 resp. $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser ausgefällt. Die α-Hemipinäthylestersäure löst sich in siedendem Wasser im Verhältnifs 1:40 bis 1:60, ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid, ebenso wie die α-Methylestersäure, Gelbfärbung und milchige Trübung. In Folge ihrer Bildung aus Opiansäureester kommt ihr die Formel $C_6H_2(\underset{[1]}{-COOH}, \underset{[2]}{-COOC_2H_5}, \underset{[3]}{-OCH_3}, \underset{[4]}{-OCH_3})$ zu. Beim Erhitzen verwandelt sie sich in Hemipinsäureanhydrid, gegen verseifende Mittel ist sie bei gewöhnlicher Temperatur von bemerkenswerther Beständigkeit. Die *β-Hemipinäthylestersäure*, $C_{12}H_{14}O_6$, wird am besten durch $1^1/_4$- bis 2stündiges Einleiten von Salzsäuregas in eine siedende Lösung von Hemipinsäure (5 g) in absolutem Alkohol (50 ccm) dargestellt. Sie wird, ebenso wie die α-Estersäure, am besten durch Krystallisation aus Benzol gereinigt und krystallisirt stets wasserfrei. Die aus Aether gewonnenen Krystalle gehören nach Messungen von Heberdey dem triklinen Krystallsysteme an. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0,4972 : 1 : 0,3699$; die Winkel $A = 117^\circ 54'$, $B = 93^\circ 25'$, $C = 89^\circ 20'$. Beobachtete Formen sind: (001), (010), (110), $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}11)$, $(\bar{1}\bar{1}1)$; gemessene Winkel: (001):(010) = 86°29'; (110):$(1\bar{1}0)$ = 47°58'; (110):(010) = 64°57'; $(1\bar{1}0)$:(001) = 66°1'; (110):(001) = 63°24'; $(1\bar{1}0)$:$(0\bar{1}0)$ = 67°3'. Die β-Hemipinäthylestersäure schmilzt bei 147,5 bis 149°; sie ist in Wasser leichter löslich wie die α-Säure, und zwar löst sie sich in weniger als 40 Thln. siedendem und weniger als 540 Thln. Wasser von

---

[1]) Monatsh. Chem. 14, 312; JB. f. 1893, S. 1399.

gewöhnlicher Temperatur. Ihre wässerige Lösung giebt mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung weder eine Trübung noch eine Gelbfärbung. Schon bei 130° geht die β-Estersäure in Hemipinsäureanhydrid über. Ihre Constitutionsformel ist $C_6H_2(\underset{[1]}{-COOC_2H_5}, \underset{[2]}{-COOH}, \underset{[3]}{-OCH_3}, \underset{[4]}{-OCH_3})$. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das saure Kaliumsalz der Hemipinsäure erhält man α-Estersäure; ob dabei auch kleine Mengen β-Estersäure gebildet werden, ist zweifelhaft. Der *neutrale Hemipinsäure-n-Propyläther*, $C_{16}H_{12}O_6$, wird aus alkoholischer oder ätherischer Lösung in wohl ausgebildeten, bei 43 bis 45° schmelzenden Krystallen erhalten. Die *α-Hemipinpropylestersäure*, $C_{13}H_{16}O_6$, welche vorwiegend bei der Einwirkung von Propylalkohol auf Hemipinsäureanhydrid entsteht, ist dimorph, die beiden Modificationen haben die Schmelzpunkte 131 bis 132° und 119 bis 120°. Die aus Benzol, Aether oder Wasser erhaltenen Krystallisationen zeigen bald den höheren, bald den tieferen Schmelzpunkt. Die niedrig schmelzende Modification entsteht ausnahmslos beim Verdunsten der ätherischen Lösung und beim Fällen der Benzollösung mit Petroläther. Die Umwandlung der niedrig schmelzenden in die hochschmelzende Modification tritt bisweilen, aber selten von selbst, mit Sicherheit durch Verreiben mit wenig hochschmelzender Substanz und beim Erhitzen auf 100° ein. Aus Aether krystallisirt die α-Estersäure in länglichen, an den Enden theilweise zugespitzten Blättchen, aus Wasser in Nadeln, beim Erhitzen auf 130° zersetzt sie sich unter Bildung von Hemipinsäureanhydrid. Ihre wässerige Lösung giebt mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung, ebenso wie die anderen α-Estersäuren, eine milchige Trübung und Gelbfärbung. Die bei der Einwirkung von n-Propylalkohol und Chlorwasserstoff auf Hemipinsäure vorwiegend entstehende *β-Hemipinpropylestersäure*, welche am besten durch Krystallisation aus Benzol und Aether gereinigt wird, ist, ebenso wie ihre Isomere, dimorph; die beiden Modificationen schmelzen bei 111,5 bis 112,5° und 125 bis 125,5°. Beim Krystallisiren aus Aether oder Benzol, sowie beim Fällen aus Benzollösung mit Petroläther erhält man immer die niedriger schmelzende Form, die hochschmelzende Modification entsteht gewöhnlich beim Krystallisiren aus Wasser. Durch Verreiben bei Zimmertemperatur wird die niedrig schmelzende Estersäure in die hoch schmelzende übergeführt. Beide Modificationen krystallisiren wasserfrei. Die aus Aether gewonnenen Krystalle gehören nach Messungen von Heberdey dem triklinen System an. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}451:1:0{,}363$, die Winkel $\alpha = 77°42'$;

$\beta = 75^0 51'$; $\gamma = 88^0 0'$. Beobachtete Formen sind: (010), (110), $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}11)$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, (001); gemessene Winkel: (010):(110) = $66^0 42'$; (110):$(1\bar{1}0)$ = $48^0 14'$; $(1\bar{1}0)$:$(0\bar{1}0)$ = $64^0 50'$; $(\bar{1}11)$:$(\bar{1}\bar{1}1)$ = $33^0 48'$; (001):(110) = $82^0 35'$; (001):$(1\bar{1}0)$ = $71^0 53'$; (001):$(\bar{1}11)$ = $48^0 15'$. Im reinen Zustande ist die bei 112° schmelzende Modification ungewöhnlich beständig. Die bei 125° schmelzende Modification (1 Thl.) löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in weniger als 618 Thln. und bei Siedehitze in weniger als 556 Thln. Wasser. Beide Formen der Hemipinpropylestersäure geben in wässeriger Lösung mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung weder Trübung noch Gelbfärbung. Beim Erhitzen auf 130° gehen sie in Hemipinsäureanhydrid über. Allgemein sind hier die β-Estersäuren viel stärkere Säuren als die α-Estersäuren. Bei den isomeren Estersäuren scheint die Beständigkeit der niedriger schmelzenden Modificationen mit der Gröfse des Alkyls zu wachsen. Dem von Carnelley und Thomson[1]) aufgestellten Satze, dafs von isomeren Verbindungen die niedriger schmelzende auch die löslichere sei, fügen sich die Methyl- und Aethylestersäuren hier nicht, da die α-Verbindungen den niedrigeren Schmelzpunkt, aber auch die geringere Wasserlöslichkeit besitzen. Die Estersäuren der β-Reihe sind sämmtlich krystallwasserfrei. In der α-Reihe nimmt die Neigung zur Bildung von Krystallwasser mit steigendem Gewicht des Alkyls ab. Beim Erhitzen gehen alle Hemipinestersäuren in Hemipinsäureanhydrid über. Bezüglich der Bildung der Hemipinestersäuren lassen sich folgende Sätze aufstellen: Durch Oxydation der sogenannten wahren Opiansäureester entstehen ausschliefslich α-Hemipinestersäuren. Die Einwirkung der Alkohole auf Hemipinsäureanhydrid liefert α-Estersäuren und daneben wahrscheinlich kleine Mengen von β-Estersäuren. Hemipinsäure wird beim Kochen mit Methylalkohol nicht esterificirt. Ob beim Kochen von Hemipinsäure mit höher siedenden Alkoholen Esterificirung eintritt, ist nicht untersucht. Beim Kochen des sauren Kaliumsalzes der Hemipinsäure mit Alkohol und Jodalkyl wird α-Estersäure gebildet, doch tritt die Reaction sehr unvollständig ein. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff und Alkohol auf Hemipinsäure liefert als primäres Product die β-Estersäure; bei fortgesetzter Einwirkung entsteht auch neutraler Ester, welcher dann zum Theil unter Bildung von α-Estersäure verseift wird. Durch Verseifung der neutralen Ester entstehen die α-Estersäuren,

[1]) JB. f. 1888, S. 251.

indem jenes Carbonyl zuerst verseift wird, welches bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkohol zuerst esterificirt wird. *Wt.*

P. Biginelli. Beitrag zur Synthese des Fraxetins[1]). — Verfasser stellte nach dem früher von ihm[2]) beschriebenen neuen Verfahren für die Synthese von Cumarinen den *Dimethoxyoxycumarin-β-carbonsäure-Aethyläther*, $C_6H[\underset{[6]}{-OCH_3}, \underset{[5]}{-OH}, \underset{[4]}{-OCH_3}, \underset{[2]}{-O}, -C(=CH-\underset{[1]}{CO}, -COOC_2H_5)]$, dar durch Lösen von 5 g Dimethoxyhydrochinon von Will[3]) in 20 g Oxalessigäther in der Wärme, Eintragen der noch warmen Lösung unter stetem Rühren in 40 g concentrirte Schwefelsäure und Ausgiefsen der Masse nach dem Erkalten auf Eisstücke (8 bis 10 Vol.). Nach 24stündigem Stehen wird der ausgeschiedene, eine feste, röthliche Masse darstellende Körper abfiltrirt, mit Wasser und danach noch mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. So gewonnen bildet er bei 199 bis 200° schmelzende, in Wasser und Aether sehr wenig, in den kohlensauren Alkalien gar nicht lösliche Prismen. In den kaustischen Alkalien löst er sich mit carminrother Farbe, wird aber aus diesen Lösungen durch Kohlensäure nicht unverändert wieder ausgefällt. Beim Ansäuern seiner alkalischen Lösung mit Salzsäure fällt nämlich die *Dimethoxyoxycumarin-β-carbonsäure*, $C_6H[\underset{[6]}{-OCH_3}, \underset{[5]}{-OH}, \underset{[4]}{-OCH_3}, \underset{[2]}{-O}, -C(=CH-\underset{[1]}{CO}, -COOH)]$, aus, welche aus Wasser in kleinen, gelben, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden, bei 248 bis 250° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei 100° verliert sie das Krystallwasser und ist in diesem krystallwasserfreien Zustande roth gefärbt. Aus verdünnter Salzsäure krystallisirt sie ebenfalls in gelben Nadeln, welche aber nur 1 bezw. $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten, welches sie nicht bei 100°, sondern erst bei sehr hoher Temperatur verlieren. Chemisch verhalten sich alle drei Modificationen gleich. Die Dimethoxyoxycumarin-β-carbonsäure (3 g) wird durch Lösen in einer Lösung von Aetzkali (1,2 g) in Methylalkohol (2 Mol.) und fünf- bis sechsstündiges Erhitzen der Lösung mit (3,3 g) Jodmethyl (2 Mol.) in geringem Ueberschufs unter 10 bis 15 cm Quecksilberdruck in den *Trioxymethylcumarin-β-carbonsäure-Methyläther*, $C_6H[\underset{[6]}{-OCH_3}, \underset{[5]}{-OCH_3}, \underset{[4]}{-OCH_3}, \underset{[2]}{-O}, -C(=CH-\underset{[1]}{CO}, -COOCH_3)]$, übergeführt,

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 365—373. — [2]) Daselbst 24, II, 491—503; Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 344—352; JB. f. 1894, S. 1583 f. — [3]) Ber. 21, 608; JB. f. 1888, S. 1456 ff.

welcher aus Alkohol in fast weifsen, bei 105 bis 106° schmelzenden, prismatischen Tafeln krystallisirt. Dieser Ester ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, dagegen in Wasser und ebenso auch in den kaustischen und kohlensauren Alkalien in der Kälte so gut wie unlöslich. Beim Kochen mit kaustischen Alkalien wird er verseift und auf Zusatz einer Säure zu der Lösung fällt die *Trioxymethylcumarin-β-carbonsäure*, $C_6H[\underset{[6]}{-OCH_3}, \underset{[5]}{-OCH_3}, \underset{[4]}{-OCH_3}, \underset{[2]}{-O}, \underset{[1]}{-C(=CH-CO}, -COOH)]$, in gelben, nadelförmigen, bei 209° schmelzenden Krystallen aus. Wird dieselbe mit Eisenpulver gemischt auf 250 bis 260° erhitzt, so wird sie unter Kohlensäureabspaltung in ein mit dem Dimethylfraxetin isomeres *Trimethoxycumarin*, $C_6H[\underset{[6]}{-OCH_3}, \underset{[5]}{-OCH_3}, \underset{[4]}{-OCH_3}, \underset{[3]}{-O}, \underset{[1]}{-CH=CH-CO}]$, übergeführt, welches aus Alkohol in strahlenförmig angeordneten, bei 74 bis 75° schmelzenden Nadeln krystallisirt und im Hinblick auf die Constitution des Dimethoxyhydrochinons von Will, welches ja als Ausgangsmaterial für seine Darstellung diente, die Constitutionsformel:

```
          OCH3  H
         /  4    3 \
CH3O < 5          2 > O—CO
         \  6    1 /       |
          OCH3  CH=====CH
```

besitzen mufs. *Wt.*

J. van Loon. Ueber Esterbildung bei der Mellithsäure und den beiden Hydromellithsäuren [1]). — Nach Untersuchungen des Verfassers ist die *Mellithsäure*, welche nach dem Estergesetz von V. Meyer [2]) weder einen neutralen noch sauren Ester liefern dürfte, in der That durch Alkohol und Salzsäure gänzlich unesterificirbar. Bezüglich der Hydromellithsäuren fand Verfasser, dafs die *Hydromellithsäure* beim Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure keinen Ester liefert, die *Isohydromellithsäure*, im Gegensatz zu ihr, beim Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure zwar keinen neutralen, wohl aber einen sauren Methylester giebt. *Wt.*

E. Maumené. Neues Verfahren zur Darstellung der Mellithsäure [acide dicarbocique-mellique [3])]. — Wird neutrales Kaliumtartrat auf 280° erhitzt, so zersetzt es sich in neutrales, mellithsaures Kalium, Wasser und Kohlenoxyd. Durch Ueberführung in

---

[1]) Ber. 28, 1270—1274. — [2]) Siehe diesen JB., S. 1707 ff. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 13, 24—26.

das Bleisalz und Einwirkung von Schwefelwasserstoff kann die freie Säure erhalten werden. Verfasser hat das Silber-, Blei-, Kupfer-, Magnesium-, Natrium- und Ammoniumsalz dargestellt und gefunden, daſs in denselben die Elemente nicht im Verhältniſs ganzer Zahlen mit einander verbunden sind. *Smdt.*

Aldehyde.

H. Kauffmann. Elektrolytische Reduction des Benzaldehyds[1]. — Zur elektrolytischen Reduction ist nur die Bisulfitverbindung, und zwar eine Lösung von 20 ccm Benzaldehyd in 500 ccm einer 12- bis 15 proc. Kaliumbisulfitlösung in einem porösen Thoncylinder als Kathodenflüssigkeit verwendbar. Als Anodenflüssigkeit dient verdünnte Schwefelsäure. Die Producte der Reduction sind *Hydrobenzoin* und *Isohydrobenzoin*. Die gleichen Verbindungen werden auch bei Umwandlung einer Natrium- oder Kaliumsalzlösung statt der Schwefelsäure erhalten, woraus Verfasser schlieſst, daſs die Reduction des Benzaldehyds nicht durch die Reductionsproducte der Schwefelsäure bewirkt, sondern daſs sie wahrscheinlich durch nascirendes Alkalimetall hervorgerufen wird. *Frw.*

Attilio Purgotti. Einwirkung des Hydrazinhydrats auf das Cyanhydrin des Benzaldehyds[2]. — Das Hydrazinhydrat reagirt mit den verschiedenen Körpern ganz verschieden. Auf das Cyanhydrin des Benzaldehyds könnte es entweder wie das Ammoniak einwirken, unter Austausch des Hydroxyls gegen die Gruppe $-NH-NH_2$, oder es könnte sich einfach unter Bildung von Oxyhydraziphenylmethylcarbimin addiren, oder endlich als Reductionsmittel wirken und α-Tolunitril liefern. Verfasser hat gefunden, daſs die Reaction gerade in der letzten Weise vor sich geht. $2\,C_6H_5-CH(OH)-CN + H_2N-NH_2 . H_2O = 2\,C_6H_5-CH_2-CN + 3\,H_2O + 2\,N$. Die Reaction wurde in alkoholischer Lösung und unter Anwendung von äquimolekularen Mengen vorgenommen. Das Nitril wurde durch Ueberführung in die entsprechende Säure identificirt. *Mio.*

C. M. Luxmoore. Die Oxime des Benzaldehyds und ihre Derivate[3]. — Ueber diese Arbeit ist im JB. f. 1896[4]) aus anderer Quelle berichtet. *Min.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 365—367. — [2]) Gazz. chim. ital. 25, I, 117—121. — [3]) Chem. News 72, 57. — [4]) Siehe S. 1376 ff.

Heinrich Goldschmidt und Ludwig Röder. Zur Kenntnifs der Aldoximsalze [1]). — Verfasser versuchten, auf kryoskopischem Wege Aufschlufs über die Natur der wässerigen Lösungen von Aldoximsalzen zu erhalten. Sie gingen hierbei in zweierlei Weise vor. Sie stellten einerseits die Salze dar, lösten sie dann in Wasser und bestimmten die hierdurch hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung, andererseits stellten sie den Gefrierpunkt verdünnter Natronlauge von bekanntem Gehalt fest und beobachteten die Aenderungen des Gefrierpunktes, die durch Eintragen gewogener Mengen von Aldoximen bewirkt wurden. Sämmtliche Versuche wurden mit dem Beckmann'schen Apparate ausgeführt. I. *Versuche mit Aldoximsalzen. Benzantialdoximnatrium*, $C_6H_5.CH:NONa + H_2O$, *p-Anisantialdoximnatrium*, $CH_3O.C_6H_4.CH:NONa + 2H_2O$, und *m-Nitrobenzantialdoximnatrium*, $NO_2.C_6H_4.CH:NONa + 2H_2O$, sind in verdünnter wässeriger Lösung grofsentheils elektrolytisch dissociirt. Die hydrolytische Spaltung in Oxim und Natron ist so schwach, dafs sie auf kryoskopischem Wege nicht nachweisbar ist. Von Synsalzen wurden untersucht: *Benzsynaldoximnatrium*, $C_6H_4.CH:NONa + 4H_2O$, und *m-Nitrobenzsynaldoximnatrium*, $NO_2.C_6H_4.CH:NONa + 2H_2O$. Beide werden durch Wasser in stärkerem Mafse hydrolytisch gespalten, als die Salze der Antialdoxime. — II. *Kryoskopische Untersuchung alkalischer Aldoximlösungen.* Zur Untersuchung gelangten in der Antireihe p- und o-Anisantialdoxim, Cuminantialdoxim und m-Nitrobenzantialdoxim, in der Synreihe Benzsynaldoxim, p-Anissynaldoxim, m-Nitrobenzsynaldoxim und Propylaldoxim. Sämmtliche Aldoxime wurden in zwei kohlensäurefreien Natronlösungen verschiedener Concentration untersucht. Bei sämmtlichen untersuchten Antialdoximen ändert sich der Gefrierpunkt der Lauge in der Weise, dafs er zunächst sinkt, bei wachsender Aldoximmenge später wieder steigt und den ursprünglichen Stand überschreitet. Von den Synaldoximen zeigt nur das m-Nitrobenzsynaldoxim ein ähnliches Verhalten. Alle anderen Synaldoxime hingegen bewirken, solange sie sich in der Lauge noch lösen, ein fortwährendes Sinken des Gefrierpunktes. Die Gefrierpunktserniedrigungen der Natronlauge erfolgen in allen untersuchten Fällen mit alleiniger Ausnahme des m-Nitrobenzsynaldoxims proportional der zugesetzten Oximmenge. *Min.*

A. Werner und H. Bufs. Beobachtungen über Benzyläther von Oximen [2]). — Beim Erhitzen des α-Benzyläthers des Benz-

[1]) Ber. 28, 2013—2020. — [2]) Daselbst, S. 1278—1280.

aldoxims mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade oder beim Behandeln des Antibenzaldoximbenzyläthers mit concentrirter wässeriger Salzsäure und concentrirter alkoholischer Salzsäure bildet sich neben geringen Mengen von α-Benzylhydroxylamin ein fester *Benzyl-o-äther des Benzaldoxims*, $C_6H_5 . CH : N . O . CH_2 . C_6H_5$, welcher aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 29° krystallisirt. Ob dieser Aether der Syn- oder der Antireihe angehört, können Verfasser noch nicht entscheiden. — Wird 1 Mol. Benzaldoxim in absolutem Alkohol mit 1 Mol. Natriumalkoholat gelöst, mit 1 Mol. Benzylchlorid versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht *Benzaldoximstickstoffbenzyläther*,

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . C . H \\ \bigwedge \\ O{-}N . CH_2 . C_6H_5, \end{array}$$

der aus Aether in Krystallen vom Schmelzp. 120° erhalten wird und ein Chlorhydrat vom Schmelzp. 189° liefert. *Min.*

H. Krümmel. Ueber die Einwirkung von Halogenen und Thiophosgen auf Amidoxime[1]). — Bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf Amidoxime entstehen nach der Gleichung:

$$6 R . C : NOH . NH_2 + 4 Br = 2 R . C \lesssim^{N.O}_{NH} > \underset{NH_2HBr}{C} . R + 2 R . C : NOH . NH_2, HBr + N_2O + H_2O$$

Körper, welche als Hydrazoximamidoverbindungen bezeichnet werden und welche unter Austritt von Ammoniak leicht in Azoxime übergehen. *Bromwasserstoffsaures Benzenylhydrazoximamidobenzyliden*,

$$C_6H_5 . C \lesssim^{N.O}_{NH} > C <^{C_6H_5}_{NH_2 HBr},$$

aus Benzenylamidoxim und Brom in Eisessiglösung, schmilzt bei 132°, löst sich wenig in Wasser und Alkohol und wird beim Erhitzen mit diesen Lösungsmitteln oder mit Säuren in NH_4Br und Benzenylazoximbenzenyl gespalten. Mit Ammoniak geht es in Benzenylhydrazoximamidobenzyliden, $C_{14}H_{13}ON_3$, über. Mit überschüssigem Brom liefert das Bromhydrat in alkoholischer Lösung ein *Dibromid*, $C_{14}H_{13}ON_3 . HBr . Br_2$, vom Schmelzp. 132°. — *Bromwasserstoffsaures p-Homobenzenylhydrazoximamido-p-homobenzyliden*,

$$H_3\overset{4}{C} . C_6H_4 . \overset{1}{C} \lesssim^{N.O}_{NH} > \overset{1}{C} <^{C_6H_4 . \overset{4}{C}H_3}_{NH_2, HBr},$$

aus p-Homobenzenylamidoxim, ist ein weifses, krystallinisches, bei 178° schmelzendes, in Wasser und Alkohol kaum lösliches Pulver.

---

[1]) Ber. 28, 2227—2233.

Die freie Base $C_{16}H_{17}ON_3$ bildet ein weifses Krystallpulver vom Schmelzp. 125° und löst sich leicht in Chloroform, Aether und Alkohol. Durch Kochen mit Alkohol oder Mineralsäure entsteht das *p-Homobenzenylazoxim-p-homobenzenyl*, $C_{16}H_{14}ON_2$, Nadeln vom Schmelzp. 135°. Das *Dibromid des bromwasserstoffsauren p-Homobenzenylhydrazoximamido-p-homobenzylidens*, $C_{16}H_{17}ON_3 . HBr . Br_2$, ist ein orangegelbes, bei 135° schmelzendes Krystallpulver. Das als Nebenproduct erhaltene bromwasserstoffsaure p-Homobenzenylamidoxim schmilzt bei 192°. — *Bromwasserstoffsaures m-Nitrobenzenylhydrazoximamido-m-nitrobenzyliden*, $C_{14}H_{12}O_5N_5Br$, wird als weifses, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver vom Schmelzp. 158° erhalten. Das *Dibromid*, $C_{14}H_{11}O_5N_5 . HBr . Br_2$, bildet ein gelbes, in Alkohol wenig lösliches Pulver vom Schmelzp. 142°. Die *freie Base*, $C_{14}H_{11}O_5N_5$, schmilzt bei 151° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. *m-Nitrobenzenylazoxim-m-nitrobenzenyl*, $C_{14}H_8O_5N_4$, ist ein in Alkohol und heifsem Eisessig leicht lösliches Krystallpulver vom Schmelzp. 138°. — Auch mit Hülfe von Chlor kann man die Amidoxime in Hydrazoximamidoderivate überführen. Den Dibromiden entsprechende Dichloride wurden nicht erhalten. Eine analoge Einwirkung von Jod auf die Amidoxime konnte nicht beobachtet werden. — Bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Amidoxime bildet sich nach der Gleichung:

$$4\,RC:NOH.NH_2 + CSCl_2 = 2\,RC:NOH.NH_2, HCl + R.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessdot N.O.CS.ON \gtrdot}{\lessdot NH_2 \quad\quad H_2N \gtrdot}C.R,$$

neben Amidoximchlorhydrat ein Thiocarbonylderivat des Amidoxims, welches durch Alkalilauge in Amidoxim und ein Azoximthiocarbinol zerlegt wird. *Thiocarbonyldibenzenylamidoxim*, $C_{15}H_{14}O_2N_4S$, wird erhalten, indem man zu Benzenylamidoxim, welches in Benzol suspendirt wird, Thiophosgen tropft. Es schmilzt bei 96° und löst sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Benzol, Chloroform und Wasser. Mit Alkalilauge liefert es das *Benzenylazoximthiocarbinol*,

$$C_6H_5.C:N.O.C.SH \quad (C \text{---} N \text{---} C \text{ Ring}),$$

welches weifse, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform lösliche Krystalle vom Schmelzp. 131° bildet. — Das *Thiocarbonyldi-p-homobenzenylamidoxim*, $C_{17}H_{18}O_2N_4S$, aus p-Homobenzenylamidoxim und Thiophosgen, ist ein weifses, in Alkohol und Aether lösliches Pulver vom Schmelzp. 115°. Das *p-Homobenzenylazoximthiocarbinol*, $C_9H_8ON_2S$, krystallisirt in weifsen Nadeln vom

Schmelzp. 135° und ist in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Benzol schwer löslich, in Wasser und Ligroin unlöslich. *Min.*

F. Bender. Ueber Derivate des p-Dimethylamidobenzaldehyds [1]). — Das sogenannte Hexamethyltriamidophenylacridin bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert. Kocht man das Chlorhydrat der Base mit Wasser, so tritt Spaltung in *p-Dimethylamidobenzaldehyd* vom Schmelzp. 75° (Nitrosoderivat Schmelzp. 159°) und *p-Phenylendiamin* (Schmelzp. 140°) ein. In analoger Weise erhält man bei der Spaltung des sogenannten Octomethyltetramidophenylacridins Dimethylamidobenzaldehyd und p-Amidodimethylanilin. Dem Verfasser ist es gelungen, die beiden Basen aus den aufgefundenen Spaltungsproducten synthetisch darzustellen. Vermischt man die warmen wässerigen Lösungen der Chlorhydrate von Dimethylamidobenzaldehyd und p-Phenylendiamin, so entsteht Hexamethyltriamidophenylacridinchlorhydrat. In analoger Weise wird die zweite Base erhalten. *Min.*

A. Hantzsch und A. Lucas. Ueber die Oxime des symmetrischen Trimethylbenzaldehyds [2]). — Die Verfasser finden, dafs im Gegensatze zu dem einfach o-methylirten Oxim (o-Tolylaldoxim) bei doppelt o-methylirten Oximen Syn- und Antiverbindungen bestehen, dafs also die zweite Orthomethylgruppe den der Anticonfiguration günstigen Einflufs der ersten nahezu paralysirt. Beide Stereoisomere sind hier stabiler, also weniger leicht in einander umzuwandeln, als z. B. die Benzaldoxime. Bei der Behandlung des Aldehyds mit alkalischem Hydroxylamin entsteht neben dem Antioxim (Hauptproduct) auch das Synoxim. Jedes Oxim bildet ein besonderes Chlorhydrat. Aetherische Salzsäure bildet das eine Isomere aus dem anderen langsam durch Umdrehung. Der typische Zerfall der Synaldoxime in Nitrile ist hier besonders ausgesprochen und tritt schon beim Erwärmen der alkalischen Lösung ein. Aus beiden Oximen erhält man durch Erwärmen mit wässeriger Salzsäure keinen Aldehyd, sondern quantitativ das Nitril. — *Mesitylantialdoxim* (I) ist identisch mit dem von Feith [3]) erhaltenen Körper und krystallisirt aus Aether in rhombischen Prismen vom Schmelzp. 124°; das *Acetat* bildet Krystalle vom Schmelzp. 68°. *Mesitylsynaldoxim* (II) bildet sich in kleinen Mengen neben dem Antioxim aus dem Aldehyd direct und läfst sich durch Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol als das schwerer lösliche isoliren. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die

---

[1]) Ber. 28, 109—111. — [2]) Ber. 28, 744—753. — [3]) Ber. 24, 3544; JB. f. 1891, S. 1887 f.

ätherische Lösung des Antioxims fallen zunächst gemischte Chlorhydrate beider Isomeren aus, welche bei längerem Einleiten in das reine Synchlorhydrat verwandelt werden.

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}(CH_3)_3C_6H_2\,.\,C\,.\,H\\ \qquad\quad\ddot{}\\ HO\,.\,N\end{matrix} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{matrix}(CH_3)_3C_6H_2\,.\,C\,.\,H\\ \qquad\quad\ddot{}\\ \qquad N\,.\,OH.\end{matrix}$$

Mesitylsynaldoxim krystallisirt in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 179° und ist in allen üblichen Lösungsmitteln bedeutend schwerer löslich als das Stereoisomere. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid liefert es kein Acetat, sondern direct Trimethylbenzonitril, $(CH_3)_3C_6H_2.CN$, vom Siedep. 235 bis 238°. — Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Synoxim entsteht Trimethylbenzonitril. Aus dem Antioxim erhält man, wenn man bei niederer Temperatur arbeitet und einen Ueberschufs von PCl_5 vermeidet, *Formmesidid*, $C_6H_2(CH_3)_3.NH.COH$, welches den anderen Producten durch Auskochen des Rückstandes mit Wasser entzogen wird, worin es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist. Es schmilzt bei 176°, entsteht auch beim Kochen von Ameisensäure mit Mesidin und wird im Rohre bei 100° durch rauchende Salzsäure in die Componenten gespalten. Läfst man die ätherische Lösung des Oxims zu überschüssigem Pentachlorid hinzufliefsen, so entsteht neben Trimethylbenzonitril *dimolekulares Formmesididchlorid*, $C_{20}H_{24}N_2Cl_2$ (Formel III), welches aus Aether oder Benzol in citronengelben Nadeln vom Schmelzp. 178° krystallisirt. Die Verbindung bildet sich auch aus Formmesidid und Phosphorpentachlorid; sie ist in Wasser gar nicht, in Alkohol schwer, in Aether leicht und in Benzol und Chloroform sehr leicht und mit stark gelber Farbe löslich. Sie wird von siedendem Wasser, von Ammoniak, wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren nicht angegriffen. Die alkoholische Lösung wird beim Erwärmen entfärbt und nimmt saure Reaction an; die blaurothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird unter HCl-Entwickelung rasch hellgelb. In beiden Fällen entsteht *dimolekulares Formmesidid*, $C_{20}H_{26}O_2N_2$ (Formel IV), welches selbst in siedendem Alkohol schwer und nur in Phenol, sowie in concentrirter Schwefelsäure leicht löslich ist.

$$\text{III.}\quad \begin{matrix}C_6H_2(CH_3)_3\,.\,N\,.\,C{<}^{Cl}_{H}\\ \qquad\qquad\quad\cdot\quad\cdot\\ \qquad\qquad {}^{Cl}_{H}{>}C\,.\,N\,.\,C_6H_2(CH_3)_3\end{matrix} \qquad \text{IV.}\quad \begin{matrix}C_6H_2(CH_3)_3\,.\,N\,.\,C{<}^{OH}_{H}\\ \qquad\qquad\quad\cdot\quad\cdot\\ \qquad\qquad {}^{HO}_{H}{>}C\,.\,N\,.\,C_6H_2(CH_3)_3\end{matrix}$$

Es schmilzt bei 285° und sublimirt unzersetzt. Es liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 200° Mesidin und Ameisensäure und wird durch Behandeln mit Phosphor-

pentachlorid und Phosphoroxychlorid in das gelbe, dimolekulare Chlorid zurückverwandelt. — Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Mesitylantialdoxim entsteht oft in sehr kleiner Menge neben dem dimolekularen Formmesidid ein indifferenter Körper, welcher beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sehr charakteristisch sublimirt, das Reagensrohr wie mit einem Spinnengewebe durchsetzend. Die Verbindung liefert mit Salzsäure bei 200° Mesidin und Ameisensäure, und mit PCl_5 dimolekulares Formmesididchlorid. Sie ist sonach dem dimolekularen Formmesidid entweder polymer oder stereoisomer. — Formanilid und viele Antialdoxime, z. B. Benzantialdoxim und o-Anisantialdoxim, erzeugen mit Phosphorpentachlorid je nach den Einwirkungsbedingungen mehr oder minder stark gelb gefärbte Lösungen, die aber sehr unbeständig sind. *Min.*

Max Carl Traub in Basel. Verfahren zur Darstellung von Oxyaldehyden der aromatischen Reihe. D. R.-P. Nr. 80195 vom 5. April 1894[1]). — Die Reimer'sche Methode zur Darstellung von aromatischen Oxyaldehyden durch Einwirkung von Chloroform und Alkali auf Phenole wird dahin modificirt, dafs man hierbei in alkoholischer, statt, wie bisher, in wässeriger Lösung arbeitet, wodurch eine leichtere Zersetzung des die Aldehydgruppe liefernden Chloroforms erzielt wird. Ferner ist es zweckmäfsig, das Alkali in alkoholischer Lösung in dem Mafse der Chloroform-Phenollösung zuzuführen, als es zur Zersetzung des Chloroforms verbraucht wird, um eine Zerstörung des schon gebildeten Aldehyds (Harzbildung) und des noch nicht in Reaction getretenen Phenols durch das Alkali thunlichst zu vermeiden. Unter den so veränderten Verhältnissen bevorzugt die Aldehydgruppe bei ihrem Eintritt in das Phenol die Para- gegen die Orthostellung; z. B. entstehen aus dem Guajacol neben dem Vanillin nur ganz geringe Mengen des Metamethoxysalicylaldehyds. *Min.*

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines Condensationsproductes aus Acetylamidophenylhydrazin und Salicylaldehyd. D. R.-P. Nr. 81765 vom 6. Decbr. 1893[2]). — p-Acetylamidophenylhydrazin (Darstellung, siehe Patent Nr. 80843) wird in alkoholischer Lösung von ca. 10 Proc. mit einer gleich starken Lösung von Salicylaldehyd in Alkohol in äquivalenten Mengen gemischt. Nach kurzem Stehen scheidet sich das nach der Gleichung:

$$CH_3CO.NHC_6H_4NHNH_2 + {}^{HO}_{OHC}\!>C_6H_4 = CH_3CO.NHC_6H_4NHN:{}^{HO}_{HC}\!>C_6H_4 + H_2O$$

[1]) Patentbl. 16, 275. — [2]) Daselbst, S. 499.

gebildete Condensationsproduct in gelben Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 230° schmelzen. ***Min.***

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung der Oxybenzylidenverbindungen der p-Amidophenolalkyläther. D. R.-P. Nr. 79857 vom 28. Februar 1893 [1]). — Durch Einwirkung eines Alkylirungsmittels auf das o-Oxybenzyliden-p-amidophenol, $HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.OH$, in molekularen Verhältnissen wird nur die dem p-Amidophenolreste angehörende Hydroxylgruppe alkylirt. Die so entstehenden Oxybenzylidenverbindungen der p-Amidophenolalkyläther sind somit isomer mit denjenigen Verbindungen, welche bei der Einwirkung des p-Amidophenols auf die Aether des Salicylaldehydes erhalten werden [2]), und zeichnen sich vor diesen in physiologischer Hinsicht durch ihre antipyretische und antineuralgische Wirkung aus. Der o-Oxybenzyliden-p-amidophenoläthyläther krystallisirt aus heifsem Alkohol in gelblichweifsen, feinen und bei 90 bis 91,5° schmelzenden Nädelchen, welche sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem aus p-Phenetidin und Salicylaldehyd erhaltenen Condensationsproduct erweisen. ***Min.***

Israel Roos in Frankfurt a. M. Condensation von p-Phenetidin und p-Anisidin mit Salicylaldehyd. D. R.-P. Nr. 79814 vom 16. December 1892 [3]). — Durch Condensation von p-Phenetidin mit Salicylaldehyd erhält man ein krystallisirtes Reactionsproduct, das als Salicyliden-p-Phenetidin angesprochen werden kann. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den neuen Körper in reinem Zustande. Er bildet hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 94°, ist in Wasser unlöslich, in Ligroin schwer, dagegen in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht löslich. Beim Kochen mit Salzsäure wird er zersetzt in Salicylaldehyd und salzsaures Phenetidin. Eine analoge Verbindung erhält man, wenn man p-Phenetidin durch p-Anisidin ersetzt. Die neuen Verbindungen dienen zu therapeutischen Zwecken. ***Min.***

G. Werner. Ueber einige neue Derivate des m-Oxybenzaldehyds [4]). — Durch Erhitzen von phenylessigsaurem Natrium mit m-Oxybenzaldehyd und Essigsäureanhydrid zum Kochen entsteht *m-Oxystilbenmonocarbonsäure*, $C_6H_4(OH).CH:C(C_6H_5).COOH$, die aus heifsem Wasser in weifsen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 142° krystallisirt. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und

---

[1]) Patentbl. 16, 191. — [2]) Ber. 25, 2754; JB. f. 1892, S. 1507 f. — [3]) Patentbl. 16, 256. — [4]) Ber. 28, 1997—2002.

Eisessig. Das Silbersalz krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln und färbt sich am Lichte braun. Das Calciumsalz, $(C_{15}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$, bildet glänzende Nadeln und ist in Wasser sehr leicht löslich. Das Baryumsalz, $(C_{15}H_{11}O_3)_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt in Prismen, das Zinksalz in zerfliefslichen Nadeln. Der *Aethylester*, $C_{15}H_{11}O_2.OC_2H_5$, scheidet sich aus verdünntem Alkohol in federförmigen Krystallen vom Schmelzp. 183° ab. Wird die Säure etwa 100° über den Schmelzpunkt erhitzt, so entsteht unter CO_2-Abspaltung *m-Oxystilben*, $C_6H_4(OH).CH:CH.C_6H_5$. Lange, dünne Nadeln vom Schmelzp. 180°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung. — *m-Oxyphenylcrotonsäure*, $C_6H_4(OH).CH:C(CH_3).COOH$, bildet sich durch Condensation des m-Oxybenzaldehyds mit propionsaurem Natrium und krystallisirt aus heifsem Wasser in glasglänzenden Täfelchen vom Schmelzp. 130°. Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag, der sich am Lichte schwarz färbt. Das Zinksalz (weifser Niederschlag) hat die Formel $(C_{10}H_9O_3)_2Zn$. Durch Reduction der m-Oxyphenylcrotonsäure mit Natriumamalgam erhält man eine Säure $C_{10}H_{12}O_3$, welche spiefsige Kryställchen vom Schmelzp. 63° bildet und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin löslich ist. — *Aethyl-m-oxybenzaldehyd*, $C_6H_4(COH)(OC_2H_5)$, entsteht durch Digeriren einer alkoholischen Lösung von m-Oxybenzaldehyd, Kaliumhydroxyd und Jodäthyl im Rohre bei 100° oder durch Erhitzen einer concentrirten wässerigen Lösung von äthylschwefelsaurem Natrium, Aldehyd und Natronlauge vom spec. Gew. 1,33 am Rückflufskühler. Das Aethylderivat stellt ein gelbes Oel von aromatischem Geruch dar, welches bei 245° siedet und leicht zersetzbar ist. Durch Erhitzen des Aethyloxybenzaldehyds mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid zum Sieden bildet sich *Aethyl-m-cumarsäure*, $C_6H_4(OC_2H_5).CH:CH.COOH$, die aus heifsem Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 122° krystallisirt. Durch Condensation mit Propionsäure erhält man in analoger Weise *Aethyl-m-oxyphenylcrotonsäure*, $C_6H_4(OC_2H_5).CH:C(CH_3).COOH$, die lange, weifse, spiefsige Krystalle vom Schmelzp. 80° bildet. *Min.*

C. Paal. Zur Kenntnifs des p-Oxybenzaldehyds[1]. — Die von H. Herzfeld[2] durch Einwirkung von Brom und Jod auf p-Oxybenzaldehyd erhaltenen Verbindungen stellen nach den Versuchen des Verfassers nicht Mono-, sondern Disubstitutionsproducte des p-Oxybenzaldehyds dar. Der Herzfeld'sche Monobrom-

---

[1]) Ber. 28, 2407—2414. — [2]) Ber. 10, 2196; JB. f. 1877, S. 615 ff.

p-oxybenzaldehyd erwies sich als identisch mit dem von Werner[1]) dargestellten m-Dibrom-p-oxybenzaldehyd und der vermeintliche Monojod-p-oxybenzaldehyd stellte sich als m-Dijod-p-oxybenzaldehyd heraus. — *m-Dibrom-p-oxybenzaldehyd*, $C_7H_4O_2Br_2$, entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd in 4 bis 5 Thln. Eisessig löst und dazu Brom (2 Mol.), ebenfalls mit Eisessig verdünnt, unter Kühlung langsam hinzugiebt. Weifse Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 178 bis 179°; in heifsem Wasser nur spurenweise, in den üblichen organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, besonders in der Wärme leicht löslich. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht die bekannte m-Dibrom-p-oxybenzoësäure. — *m-Monobrom-p-oxybenzaldehyd*, $C_7H_5O_2Br$, entsteht durch Bromirung des p-Oxybenzaldehyds in Chloroformlösung und krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen Blättern vom Schmelzp. 124°; leicht löslich in Aether, Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aceton, etwas weniger in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin. Das Natriumsalz, $C_7H_4O_2BrNa$, bildet weifse Nadeln, das Silbersalz gelbe Nädelchen. — *m-Brom-p-oxybenzaldoxim*, $C_7H_6O_2NBr$, ist leicht löslich in heifsem Wasser, Aether, Alkohol, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien und krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 135°. *m-Brom-p-oxybenzylidenanilin*, $C_{13}H_{10}ONBr$, bildet gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 135° und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. — *m-Brom-p-oxybenzoësäure*, $C_6H_3Br(OH).COOH$, bildet sich durch Oxydation des m-Brom-p-oxybenzaldehyds mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Sie krystallisirt aus Essigäther auf Zusatz von Ligroin in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 148°, welche sich in heifsem Wasser, Chloroform und Benzol, noch leichter in Eisessig, Essigäther und Alkohol lösen. Das Silbersalz krystallisirt aus heifsem Wasser in Nädelchen. — *m-Dijod-p-oxybenzaldehyd*, $C_7H_4O_2J_2$, entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man eine Mischung von p-Oxybenzaldehyd (6 Thle.), Jod (12,5 Thle.), Jodsäure (1,1 Thle.), Alkohol (70 Thle.), und Wasser (150 Thle.) rückfliefsend kocht. Der Aldehyd schmilzt bei 198 bis 199°, ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in heifsem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Essigäther und verdünnten Alkalien und liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die m-Dijod-p-oxybenzoësäure. — *m-Monojod-p-oxybenzaldehyd*, $C_7H_5O_2J$, entsteht neben dem Dijodaldehyd

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 278; JB. f. 1886, S. 633 f.

beim Erwärmen von p-Oxybenzaldehyd, mit Jod, Alkohol und Wasser bei Abwesenheit von Jodsäure, krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen Blättern vom Schmelzp. 108° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. — *m-Nitro-p-oxybenzaldehyd*, $C_7H_5O_4N$, entsteht leicht, wenn man 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd in 4 Thln. Eisessig löst, dazu etwas mehr als die berechnete Menge Salpetersäure (1,4) giebt und schwach erwärmt.

Min.

C. Paal und G. Kromschröder. Ueber einige Derivate des m-Dibrom-p-oxybenzaldehyds [1]). — Zur Charakterisirung des m-Dibrom-p-oxybenzaldehyds haben Verfasser einige Abkömmlinge desselben dargestellt. Bei der Oxydation geht der Aldehyd glatt in die m-Dibrom-p-oxybenzoësäure über und besitzt somit die Constitution COH:Br:OH:Br = 1:3:4:5. *m-Dibrom-p-oxybenzylidenanilin*, $C_6H_2Br_2(OH).CH:N.C_6H_5 + C_2H_6O$, entsteht durch Kochen des Aldehyds mit Anilin in alkoholischer Lösung; es krystallisirt aus alkoholfreien Lösungen in rothen, derben Krystallen, aus Alkohol in kleinen Tafeln oder Schuppen mit metallisch-violetter Oberflächenfarbe; die Färbung ist bedingt durch den Gehalt an Krystallalkohol. Der Körper schmilzt bei 147° und ist in der Wärme leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen. *m-Dibrom-p-oxybenzyliden-p-toluidin*, $C_{14}H_{11}OBr_2N + C_2H_6O$, krystallisirt aus Alkohol in Schuppen oder Tafeln mit blauem Metallglanz, aus alkoholfreien Lösungsmitteln in rothen Prismen; Schmelzp. 157°. *m-Dibrom-p-oxybenzyliden-α-naphtylamin*, $C_{17}H_{11}ONBr_2$, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, kurzen Nadeln vom Schmelzp. 146° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. *m-Dibrom-p-oxybenzaldoxim*, $C_7H_5O_2NBr_2$, wird aus verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 194° erhalten und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Essigäther. *m-Dibrom-p-oxybenzoësäure*, $C_6H_2Br_2(OH).CO_2H$, bildet sich bei der Oxydation des Aldehyds mit 1 proc. Kaliumpermanganatlösung in alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur; sie krystallisirt aus heifsem, verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 268°. *Min.*

J. Bertram und R. Kürsten. Ueber das Vorkommen des Orthocumaraldehydmethyläthers im Cassiaöl [2]). — Aus dem Nachlaufe der Cassiaöldestillation wurde ein Körper, $C_{10}H_{10}O_2$, erhalten, welcher wahrscheinlich mit Rochleder's Cassiastearopten identisch ist. Er krystallisirt aus Alkohol in sechseckigen, farblosen

---

[1]) Ber. 28, 3234—3236. — [2]) J. pr. Chem. [2] 51, 316—325.

Platten vom Schmelzp. 45 bis 46°, ist in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, Aether sehr leicht, in Petroläther schwerer, in Wasser sehr schwer löslich und hat die Eigenschaften eines Aldehyds. Er siedet gegen 295° unter theilweiser Zersetzung, bei 160 bis 161° bei 12 mm Druck und giebt mit Natriumbisulfit eine krystallinische Doppelverbindung. Das *Phenylhydrazon* (hellgelbe Krystalle aus Alkohol) schmilzt bei 116 bis 117°, das *Oxim* (farblose Nadeln aus Benzol) bei 125 bis 126°. Der Aldehyd enthält eine Methoxylgruppe, liefert mit schmelzendem Kali Salicylsäure, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Methylsalicylsäure vom Schmelzp. 99°, bei der Oxydation mit Silberoxyd die β-Methylcumarsäure, $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.COOH$, vom Schmelzp. 182 bis 183°. Aus diesen Versuchen folgt, dafs der krystallinische Bestandtheil des Cassiaöls *Methyl-o-cumaraldehyd*, $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.COH$, ist. Der durch Condensation von Methylsalicylaldehyd mit Acetaldehyd mittelst verdünnter Natronlauge synthetisch dargestellte Methyl-o-cumaraldehyd stimmte in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem krystallinischen Aldehyd des Cassiaöls überein. — *Anhang*. Wird die β-Methylcumarsäure vom Schmelzp. 182 bis 183° etwa 14 Tage in dünner Schicht dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, so entsteht eine *polymere Säure* von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3O.C_6H_4.CH.CH.COOH \\ \qquad\qquad\quad | \quad\; | \\ CH_3O.C_6H_4.CH.CH\cdot COOH, \end{array}$$

welche nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 260 bis 262° schmilzt. Die Zimmtsäure liefert bei sechswöchentlichem Stehen am Lichte eine Säure vom Schmelzp. 274°, welche wahrscheinlich mit Liebermann's γ-Isatropasäure oder α-Truxillsäure identisch ist.

Min.

Heinrich Baum in Manchester. Verfahren zur Darstellung von Dioxybenzaldehyden aus Monooxybenzaldehyden. D. R.-P. Nr. 82078 vom 3. Mai 1894 [1]). — Die Dioxybenzaldehyde sind bis jetzt nur durch die Chloroformreaction aus den Dioxybenzolen hergestellt worden, wobei sich sehr unbefriedigende Resultate ergaben. Nach vorliegender Erfindung sollen sie in guter Ausbeute durch Erhitzen der Monohalogenoxybenzaldehyde mit Natron, Kali, den Hydraten der Erdalkalien oder den Metallhydroxyden bei Gegenwart von Lösungsmitteln (Wasser oder Spiritus) mit oder ohne Druck bei 150 bis 220° erhalten werden. Brom-p- und Brom-m-oxybenzaldehyd liefern auf diese Weise den Protocatechu-

[1]) Patentbl. 16, 588.

aldehyd; aus Bromsalicylaldehyd wird ein neuer Dioxybenzaldehyd als ein zäher, gelber und in Wasser mit gelber Farbe sich lösender Syrup erhalten. *Min.*

A. Fajans. Neue Vanillinsynthese [1]). — Durch Erhitzen von Natriumguajacolat mit flüssiger Kohlensäure auf 120° entsteht o-Guajacolcarbonsäure, auf 180° Guajacoldicarbonsäure von nachstehender Constitution. Letztere spaltet beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck Chlormethyl ab und bildet Isonorhemipinsäure:

COOH
OH
COOH OCH$_3$.

Wird die Guajacoldicarbonsäure auf 277° erhitzt, so wird aus der zur Hydroxylgruppe in o-Stellung befindlichen Carboxylgruppe Kohlendioxyd abgespalten und es entsteht *m-Methoxy-p-oxybenzoësäure (Vanillinsäure)*, welche beim Erhitzen mit Chloroform und Kaliumhydrat *Vanillin* bildet. *Min.*

Wilhelm Majert in Falkenberg b. Grünau, Mark. Verfahren zur Darstellung von Vanillin. D. R.-P. Nr. 82924 vom 27. Januar 1894 [2]). — Die bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Isoeugenol, dessen freie Hydroxylgruppe an ein leicht wieder abspaltbares Säure- oder Alkoholradical gebunden ist, haben den Nachtheil, dafs diese Isoeugenolderivate in den wässerigen Oxydationslösungen unlöslich sind und daher bei der Oxydation nur unvollständig angegriffen werden. Vorliegendes Verfahren geht von Eugenol- bezw. Isoeugenoläthern aus, die in dem betreffenden Alkoholradical eine Carboxylgruppe enthalten und daher die Fähigkeit erhalten haben, sich in Form ihrer Alkalisalze leicht in Wasser zu lösen oder aber in saurer Lösung fein vertheilt zu sein, bei der Oxydation nicht zu schmieren und in Folge dessen besser bei letzterer angegriffen zu werden. Das Verfahren besteht darin, dafs man a) auf Eugenolsalze die Nitrile, Amide oder Ester der Phenylhalogenessigsäuren oder ω-Halogentoluylsäuren einwirken läfst und die erhaltenen Producte mit Alkali verseift und in die Isoverbindungen umlagert, oder b) auf Eugenolsalze phenylhalogenessigsaure Salze oder ω-halogentoluylsaure Salze einwirken läfst und die erhaltenen Producte in die Isoverbindungen umlagert, oder c) auf Isoeugenolsalze die Nitrile, Amide oder Aether der Phenylhalogenessigsäuren

[1]) Ber. Oesterr. chem. Ges. 17, 40; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 567. — [2]) Patentbl. 16, 695.

oder ω-Halogentoluylsäuren einwirken läfst und die erhaltenen Producte mit Alkali verseift, oder d) auf Isoeugenolsalze phenylhalogenessigsaure Salze oder ω-halogentoluylsaure Salze einwirken läfst; die so erhaltene *Isoeugenolmandeläthersäure* (Schmelzp. 91 bis 92°) bezw. *Isoeugenol-ω-toluyläthersäure* (die *Isoeugenol-ω-para-toluyläthersäure* schmilzt bei 185°) werden entweder in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oder in saurer Lösung mit Kaliumbichromat zu *Vanillinmandeläthersäure* (Schmelzp. 81 bis 82°) bezw. *Vanillin-ω-toluyläthersäure* (die *Vanillin-ω-para-toluyläthersäure* schmilzt bei 195°) oxydirt und aus diesen vermittelst einer Mineralsäure Vanillin abgespalten. *Min.*

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Vanillin. D. R.-P. Nr. 80498 vom 3. November 1893[1]. — Die Salze der aromatischen p-Sulfoderivate des Protocatechualdehyds vom Typus des p-Benzolsulfoprotocatechualdehyds lassen sich in der m-Stellung methyliren, ohne dafs bei dieser Operation eine Abspaltung der Sulfogruppe oder eine Umlagerung stattfindet. Werden die so gebildeten unlöslichen aromatischen Sulfoderivate des Vanillins (z. B. das bei 69 bis 70° schmelzende *Benzolsulfovanillin* oder das bei 115° schmelzende *Toluolsulfovanillin*) mit überschüssigem Alkali bis zur Lösung gekocht, so erfolgt Spaltung in das Alkalisalz des Vanillins und das Alkalisalz der betreffenden aromatischen Sulfosäure (z. B. benzol- bezw. toluolsulfosaures Alkali). *Min.*

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Darstellung von Vanillin. D. R.-P. Nr. 82816 vom 8. October 1893[2]. — Unter theilweiser Benutzung des durch Patent Nr. 65937 geschützten Verfahrens wird ein Monometallsalz des Protocatechualdehyds vermittelst Benzylchlorids benzylirt, der entstandene p-Benzyläther ($OC_7H_7 : CHO = 1:4$; Schmelzp. 122°) methylirt und der auf solche Weise erhaltene Vanillinbenzyläther durch Erhitzen mit Salzsäure in Vanillin und Benzylchlorid gespalten:

$$C_6H_3{<}\begin{matrix} ONa \\ OH \\ CHO \end{matrix} + C_6H_5CH_2Cl = C_6H_3{<}\begin{matrix} OCH_2C_6H_5 \\ OH \\ CHO \end{matrix} + NaCl,$$

$$C_6H_3{<}\begin{matrix} OCH_2C_6H_5 \\ ONa \\ CHO \end{matrix} + CH_3J = C_6H_3{<}\begin{matrix} OCH_2C_6H_5 \\ OCH_3 \\ CHO \end{matrix} + NaJ,$$

$$C_6H_3{<}\begin{matrix} OCH_2C_6H_5 \\ OCH_3 \\ CHO \end{matrix} + HCl = C_6H_3{<}\begin{matrix} OH \\ OCH_3 \\ CHO \end{matrix} + C_6H_5CH_2Cl.$$

Min.

[1]) Patentbl. 16, 318. — [2]) Daselbst, S. 694.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Vanillin und seinen Homologen. D. R.-P. Nr. 82747 vom 22. Juni 1894[1]). — Verbindungen vom Typus des p-Benzolsulfoprotocatechualdehyds bezw. deren Salze werden mit Natriumalkylaten behandelt. Hierbei tritt in dem Momente des Labilwerdens der Benzolsulfogruppe die Alkylgruppe nicht an die p-Stellung, sondern an die m-Stellung:

$$C_6H_3\begin{cases} OSO_2C_6H_5 & (1) \\ OH & (2) \\ CHO & (4) \end{cases} + 2\,NaO\,Alk. = C_6H_3\begin{cases} ONa & (1) \\ O\,Alk. & (2) \\ CHO & (4) \end{cases} + NaOSO_2C_6H_5 + Alk.\,OH.$$

Min.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Vanillins. D. R.-P. Nr. 81352 vom 19. Mai 1894 (Zusatz zum Patente Nr. 80498 vom 3. November 1893[2]). — An Stelle des im Hauptpatent zur Anwendung kommenden Halogenmethyls bezw. des methyschwefelsauren Salzes läfst man die äquivalenten Mengen anderer Halogenalkyle, wie Halogenäthyl, -propyl, -butyl, -isobutyl, bezw. anderer alkylschwefelsaurer Salze, wie äthyl-, propyl-, butyl-, isobutylschwefelsaures Salz, auf die Salze der Verbindungen vom Typus des p-Benzolsulfoprotocatechualdehyds einwirken und spaltet sodann aus den entstandenen aromatischen Sulfoäthern der Homologen des Vanillins dieses durch Verseifung ab. Der *Protocatechualdehyd-m-äthyläther* krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Nadeln, die bei 78° schmelzen und den Geruch des Vanillins besitzen. *Min.*

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Protocatechualdehyd-m-äthyläther. D. R.-P. Nr. 81071 vom 2. Juni 1894[3]). — An Stelle des Halogenmethyls oder methylschwefelsauren Salzes in dem durch Patent Nr. 63007 geschützten Verfahren zur Darstellung von Vanillin läfst man Halogenäthyl oder äthylschwefelsaures Salz auf ein Dimetallsalz des Protocatechualdehyds einwirken. Durch mehrfaches Umkrystallisiren des Natriumsalzes kann der *Protocatechualdehyd-m-äthyläther* bei ca. 71° schmelzend erhalten werden. Ihm kommt ein dem Vanillin ähnlicher, sehr intensiver Geruch zu. *Min.*

Albrecht Schmidt. Protocatechualdehyd-m-alkyläther und Verfahren zu deren Darstellung. Amer. Pat. Nr. 545099 vom 27. August 1895[4]). — Das Verfahren besteht darin, dafs man

---

[1]) Patentbl. 16, 694. — [2]) Daselbst, S. 443. — [3]) Daselbst, S. 399. — [4]) Chemikerzeit. 19, 1687.

eine geeignete Verbindung vom Typus des Benzylchlorids auf eine Monometallverbindung des Protocatechualdehyds einwirken läfst, die so gebildete Verbindung vom Typus des p-Benzylprotocatechualdehyds alkylirt und aus dem auf diese Weise gewonnenen Körper vom Typus des p-Benzylprotocatechualdehyd-m-alkyläthers den betreffenden Protocatechualdehyd-m-alkyläther mittelst Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure abscheidet. ***Min.***

M. Scholtz. Ueber einige Condensationsproducte des Piperonylacroleïns und über künstliche Piperine [1]). — Wird Piperonylacroleïn, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.COH$, mit propionsaurem Natrium und Propionsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, so entsteht *α-Methylpiperinsäure*, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:C(CH_3).CO_2H$, die aus Alkohol in kleinen, aus sehr feinen, gelben Nadeln bestehenden Warzen erhalten wird. Sie schmilzt bei 208 bis 209° und sublimirt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Aceton, sehr leicht in heifsem Eisessig, sehr wenig in Benzol und gar nicht in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Diese Säure und ihre Homologen geben wie die Piperinsäure mit concentrirter Schwefelsäure eine blutrothe Färbung. Mit Ausnahme der Salze der Alkalien sind sämmtliche Salze der Methylpiperinsäure in Wasser sehr wenig oder gar nicht löslich. *α-Aethylpiperinsäure*, $C_{14}H_{14}O_4$, wird aus Piperonylacroleïn, dem Natriumsalz der n-Buttersäure und n-Buttersäureanhydrid dargestellt. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 179°. Sublimirt in Nadeln und zeigt die gleichen Eigenschaften wie die Methylverbindung. *α-Isopropylpiperinsäure*, $C_{15}H_{16}O_4$, aus Piperonylacroleïn, isovaleriansaurem Natrium und Essigsäureanhydrid, verkohlt bei 240°, ohne zu schmelzen. *α-Phenylpiperinsäure*, $C_{18}H_{14}O_4$, aus Piperonylacroleïn, phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid, krystallisirt aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzp. 208 bis 209°. Unterscheidet sich von den vorhergehenden Säuren durch die Löslichkeit ihres Kalium- und Natriumsalzes in Alkohol. *Piperonylenmalonsäure*, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:C(COOH)_2$, bildet sich beim Erwärmen gleicher Gewichtstheile Piperonylacroleïn, Malonsäure und Eisessig auf dem Wasserbade und krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 205 bis 206°. Sie löst sich in viel Wasser, ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem. Das Calciumsalz fällt in mikroskopischen Nadeln; das Silbersalz (gelber Niederschlag) ist in viel heifsem Wasser etwas löslich. Durch Kochen der Piperonylen-

[1]) Ber. 28, 1187—1197.

malonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$. Durch Reduction mit Natriumamalgam und Wasser bildet sich *βγ-Dihydropiperonylenmalonsäure*, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.CH:CH.CH(CO_2H)_2$, die bei 121° unter CO_2-Entwickelung schmilzt. In Wasser löst sie sich nur wenig, leichter in Alkohol, Chloroform und Aether, gar nicht in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Die Salze der alkalischen Erden und Schwermetalle fallen amorph und sind in Wasser sehr schwer oder gar nicht löslich. *Piperonylenmalonsäurediäthyläther*, $C_{17}H_{18}O_6$, aus Piperonylacroleïn, Malonsäureäther und Essigsäureanhydrid, krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Blättchen vom Schmelzp. 106 bis 107°. *Piperonylenbrenztraubensäure*, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.COOH$, entsteht in geringer Ausbeute durch Erwärmen von Piperonylacroleïn, Brenztraubensäure und Eisessig auf dem Wasserbade. Ziegelrothe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzpunkt unscharf 165 bis 167°. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig löslich, leichter in heifsem Wasser und in Alkohol. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine violette Färbung. *Piperonylvinylketocarbonsäure*, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.CO.COOH$, entsteht aus Piperonal, Brenztraubensäure und Eisessig, ist in Wasser leicht löslich, fällt aus heifsem Wasser als mikrokrystallinischer Niederschlag aus, schmilzt unscharf bei 148 bis 150° und färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure blutroth. Das *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{14}O_4N_2$, krystallisirt aus Alkohol in dunkelrothen Nadeln vom Schmelzp. 155°. *Condensation des Piperonylacroleïns mit Ketonen. Piperonylenaceton*, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$, aus Piperonylacroleïn, Aceton und Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur. Löst sich sehr leicht in Eisessig und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln vom Schmelzp. 89°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol und Acetessigester, sehr leicht in Aceton. Das *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{18}O_2N_2$, bildet gelbbraune Nadeln vom Schmelzp. 141°. *Dipiperonylenaceton*, $C_{23}H_{18}O_5 = CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_3:O_2CH_2$, bildet sich durch Condensation von Piperonylacroleïn mit Piperonylenaceton bei Gegenwart von Natronlauge in verdünnter alkoholischer Lösung. Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp. 198 bis 199°. Fast unlöslich in Alkohol. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine intensive violette Färbung. Das *Phenylhydrazon*, $C_{29}H_{24}O_4N_2$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 58 bis 60°. *Piperonylenacetophenon*, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5$, aus Piperonylacroleïn und Acetophenon, bildet goldgelbe Blättchen (aus Alkohol)

vom Schmelzp. 133°, ist in Eisessig, Alkohol, Aceton, Acetessigester und Benzol leicht löslich, und löst sich sehr wenig in Schwefelkohlenstoff und gar nicht in Ligroin. Das *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{20}O_2N_2$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 49 bis 50°. *Ueber künstliche Piperine. Methylpiperin*, $C_5H_{10}.N.CO.C(CH_3):CH.CH:CH.C_6H_3:O_2CH_2$. Zur Darstellung erwärmt man molekulare Mengen Methylpiperinsäure und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade, löst das Reactionsproduct in Benzol und fügt Piperidin im Ueberschufs, ebenfalls in Benzollösung, hinzu. Man filtrirt das abgeschiedene salzsaure Piperidin, schüttelt die Mischung mit Sodalösung zur Entfernung von unveränderter Methylpiperinsäure aus, und destillirt das Benzol ab. Der Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose, compacte, rhombische Krystalle von starkem Lichtbrechungsvermögen. Schmelzp. 125 bis 126°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig, unlöslich in Ligroin und in verdünnten Säuren. Besitzt den scharfen, pfefferartigen Geschmack des Piperins. *Aethylpiperin*, $C_{19}H_{23}O_3N$, aus Aethylpiperinsäure, bildet farblose Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzp. 118 bis 119° und ist in seinen Eigenschaften dem Methylpiperin ganz ähnlich. *Phenylpiperin*, $C_{23}H_{23}O_3N$, wird aus Alkohol in farblosen, rhombischen Krystallen vom Schmelzp. 134° erhalten. *Methylenkaffeesäurepiperidid*, $C_5H_{10}N.CO.CH:CH.C_6H_3:O_2CH_2$, wird aus Methylenkaffeesäure in analoger Weise erhalten, und bildet weifse Krystalle vom Schmelzp. 80°. Sehr schwache Base, löst sich nicht in verdünnten Säuren und gleicht in Bezug auf die physiologische Wirkung den Piperinen vollkommen. *Min.*

M. Scholtz. Ueber den Aldehyd der Piperinsäure [1]). — Der der Piperinsäure entsprechende Aldehyd, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CHO$, bildet sich durch Condensation von Piperonylacroleïn mit Acetaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge. Er krystallisirt aus Alkohol in rothen Blättchen vom Schmelzp. 89 bis 90° und giebt mit concentrirter Schwefelsäure dieselbe blutrothe Färbung, wie die Piperinsäure. Das *Phenylhydrazon des Piperinsäurealdehyds*, $C_{12}H_{10}O_2:N_2HC_6H_5$, krystallisirt aus Eisessig in rothen Nadeln vom Schmelzp. 190 bis 192°. *Min.*

[1]) Ber. 28, 1368—1369.

Ketone.

Fritz Baum. Ueber den hindernden Einflufs orthoständiger Methylgruppen auf die Bildung der Oxime[1]. — Auf Veranlassung von V. Meyer hat Verfasser den Einflufs orthoständiger Methylgruppen auf die Bildung der Oxime eingehend geprüft. *Dibenzoylmesitylen*, *Diacetoisodurol*, *Monoacetoisodurol* (Siedep. 196 bis 197°), *Acetopentamethylbenzol* (Schmelzp. 74 bis 75°, Siedep. 270 bis 280°) liefern kein Oxim; weder beim Behandeln mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung, noch beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in der Bombe auf 150° findet Reaction statt. Dafs Claus aus Monoacetoisodurol Oxim erhielt, schreibt Verfasser der Verarbeitung eines unreinen Präparates zu. Beim Erhitzen von Mesitylglyoxylsäuremethylester mit Hydroxylaminchlorhydrat und Alkohol in der Bombe auf 140° entsteht neben β-Isodurylsäurenitril ein braunes Oel, welches vielleicht ein Oxim, wahrscheinlicher aber ein amidartiges Derivat der Mesitylglyoxylsäure ist. *Acetomesitylen*, *Monobenzoylmesitylen*, *Dibenzoylmesitylen*, *Propionylisodurol* liefern mit Phenylhydrazin kein Hydrazon. Beim Kochen von Mesitylglyoxylsäure mit Hydroxylamin und Natronhydrat in alkoholischer Lösung tritt keine Reaction ein. Wird die wässerig-alkoholische Lösung von Mesitylglyoxylsäure und salzsaurem Hydroxylamin mit Salzsäure destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen das *Nitril der Mesitylencarbonsäure* (Cyanmesitylen) vom Schmelzp. 53° über, welches mit dem von Küster und Stallberg aus Amidomesitylen erhaltenen Körper identisch ist. Die Reaction verläuft folgendermafsen: $C_6H_2(CH_3)_3.CO.COOH + NH_2OH = CO_2 + 2H_2O + C_6H_2(CH_3)_3.CN$. Das Cyanmesitylen liefert mit rauchender Salpetersäure ein Nitroderivat, welches aus Alkohol in seideglänzenden Prismen vom Schmelzp. 90° krystallisirt. Diese Resultate entsprechen im Allgemeinen der Ansicht, dafs die Oximbildung durch zwei Alkylgruppen in o-Stellung zum Carbonyl verhindert wird. Beim Behandeln von Acetomesitylen mit concentrirter Salpetersäure bildet sich das *Dimesityldinitrosacyl*,

$$\begin{array}{l} C_6H_2(CH_3)_3.CO.C:NO \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad : \quad : \\ C_6H_2(CH_3)_3.CO.C:NO, \end{array}$$

welches aus heifsem Alkohol oder aus kaltem Aether in grofsen gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 141° krystallisirt und beim

[1] Ber. 28, 3207—3212.

Kochen mit Aetznatron in alkoholischer Lösung die Mesitylencarbonsäure liefert. *Min.*

Fritz Baum und Victor Meyer. Ueber die zweimalige Einführung der Acetylgruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe [1]). — Bekanntlich gelingt es bis jetzt auf keine Weise, nach der Friedel-Crafts'schen Reaction zwei Acetylgruppen in das Benzol oder seine Homologen einzuführen. Die Verfasser haben nun die Beobachtung gemacht, dafs, beim Vermeiden längeren Erhitzens, mit einem Ueberschufs von Acetylchlorid zuerst immer das Bi-Derivat entsteht, welches aber, wenn man, wie bei dem Friedel-Crafts'schen Verfahren üblich ist, längere Zeit erhitzt, durch Abspaltung von Acetyl in das Mono-Derivat übergeht. Beim Benzol und Mesitylen entstehen selbst beim Arbeiten unter Eiskühlung sofort Acetophenon bezw. Monoacetomesitylen. Versuche in der Thiophenreihe sind im Gange. *Diacetyldurol* wird erhalten, wenn man 1 g Durol mit 2 bis 3 g Acetylchlorid in 15 ccm Schwefelkohlenstoff löst, gut abkühlt und allmählich ca. 6 g Aluminiumchlorid zufügt. Nach höchstens 15 Minuten langem gelindem Sieden auf dem Wasserbade wird der Schwefelkohlenstoff rasch verdampft, das Aluminiumchlorid mit Eisstückchen zersetzt, verdünnte Salzsäure zugefügt und der abgeschiedene Niederschlag abgesaugt. Die weifse Masse wird der fractionirten Destillation unterworfen. Diacetyldurol krystallisirt aus Aether in glänzenden sechsseitigen Blättchen; Siedep. 323 bis 326°, Schmelzp. 178°. Das *Monoacetyldurol* schmilzt bei 73°, siedet bei 255 bis 260° und wird bei gleicher Darstellung, jedoch unter halb- bis einstündigem Kochen, erhalten. *Diacetylisodurol,* analog obiger Diacetylverbindung dargestellt, krystallisirt aus Aether in seideglänzenden Täfelchen, schmilzt bei 121° und destillirt bei 312 bis 317°. *Monoacetylisodurol* bildet ein Oel vom Siedep. 255 bis 260°. *Dipropionyldurol* zeigt nach dem Fractioniren und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzp. 176° und den Siedep. 330 bis 335°. *Monopropionyldurol* geht bei 265 bis 270° über und schmilzt bei 79°. *Min.*

K. Elbs und K. Schmitz. Ueber die Darstellung von Pinakonen durch Reduction aromatischer Ketone [2]). — In Eisessiglösung werden durch Zinkstaub bei 100° *nicht* reducirt die fetten Ketone und diejenigen aromatischen Ketone, bei welchen die Carbonylgruppe mit keinem aromatischen Kern unmittelbar verknüpft ist. Die übrigen Ketone werden glatt in Pinakone verwandelt, und zwar verläuft die Reaction beim Acetophenon und

---

[1]) Ber. 28, 3212—3215. — [2]) J. pr. Chem. [2] 51, 591—592.

seinen Homologen langsam, beim Benzophenon und seinen Homologen rasch. Die Reaction bietet ein Mittel, um zu erkennen, ob ein Keton seine Carbonylgruppe unmittelbar an einen aromatischen Kern gebunden enthält oder nicht. *Min.*

Stanley Kipping. Dimethylketohexamethylen [1]). — Zur Darstellung dieses Körpers hat Verfasser das Calciumsalz der $\alpha\alpha'$-Dimethylpimelinsäure mit Natronkalk der trockenen Destillation unterworfen. Er erhielt ein Oel, dessen bei 175 bis 179° siedender Hauptantheil bei der Analyse Werthe ergab, die für Dimethylketohexamethylen stimmten. Um Verluste zu vermeiden, die eine wiederholte Destillation mitbrachte, wurde das Keton in sein *Oxim*, $C_8H_{14}NOH$, verwandelt. Das Oxim bildet lange, farblose Prismen (aus verdünntem Alkohol), die bei 114 bis 115° schmelzen und mit Salzsäure reines *Dimethylketohexamethylen*, $C_8H_{14}O$, geben. Das Keton siedet bei 174 bis 176° und bildet eine farblose, nach Pfefferminz riechende Flüssigkeit. Wird das Keton längere Zeit in der Wärme mit Salpetersäure (1,2) behandelt, so entsteht eine bei 65 bis 68° schmelzende Verbindung, die mit dem von Bredt beschriebenen Lacton der $\alpha\alpha$-Hydroxymethylglutarsäure identisch zu sein scheint. Nebenbei entstehen noch zwei Körper (Schmelzp. 113 bis 114° und 108 bis 109°), deren Natur noch nicht aufgeklärt worden ist. *Tr.*

Ferd. Tiemann und Paul Krüger. Zum Nachweis von Jonon und Iron [2]). — Die folgenden Derivate von Jonon und Iron gestatten die Anwesenheit selbst kleiner Mengen der beiden Riechstoffe in Natur- und Kunstproducten mit Sicherheit festzustellen. *Jononsemicarbazon*, $C_{13}H_{20}:N.NH.CO.NH_2$. Zur Darstellung trägt man gepulvertes, schwefelsaures Semicarbazid in Eisessig ein, welcher die äquivalente Menge Natriumacetat gelöst enthält, fügt nach 24 stündigem Stehen die jononhaltige Flüssigkeit hinzu und überläfst die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur drei Tage sich selbst. Das mit viel Wasser versetzte Reactionsgemisch wird ausgeäthert und der Aether mit Sodalösung geschüttelt. Der Aetherrückstand wird mit Ligroin behandelt und aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisirt. Jononsemicarbazon bildet Nadeln vom Schmelzp. 109 bis 110°, ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol löslich, in Ligroin fast unlöslich und wird durch verdünnte Mineralsäuren in der Wärme zu Jonon und Semicarbazid zersetzt. *Ironsemicarbazon*, $C_{13}H_{20}:N.NH.CO.NH_2$,

[1]) Chem. Soc. J. 67, 349—354; Chem. News 71, 145. — [2]) Ber. 28, 1754—1758.

bildet, auf gleichem Wege hergestellt, ein Oel. Aus der Lösung eines Gemenges beider Semicarbazone in ligroinhaltigem Benzol krystallisirt Jononsemicarbazon aus. Das *schwefelsaure Semicarbazid* erhält man, indem man Hydrazinsulfat in wässeriger Lösung mit Soda neutralisirt, Kaliumcyanat hinzufügt, nach 12 Stunden mit etwas H_2SO_4 ansäuert, vom Hydrazodicarbonamid abfiltrirt, das Filtrat alkalisch macht, mit Aceton schüttelt, das Acetonsemicarbazon in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und das ausfallende schwefelsaure Semicarbazid mit Alkohol auswäscht. *Jonon-p-bromphenylhydrazon*, $C_{13}H_{20}:N.NH.C_6H_4Br$, scheidet sich nach wenigen Minuten ab, wenn man zu einer kalt bereiteten Auflösung von p-Bromphenylhydrazin (Schmelzp. 107 bis 109°) in Eisessig Jonon bezw. eine mit Eisessig mischbare Jononlösung fügt. Es bildet glänzende Blättchen vom Schmelzp. 140 bis 145°, löst sich leicht in Aether, Aceton, Benzol, Chloroform und Aethylacetat, schwerer in Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig und ist nahezu unlöslich in Wasser. Es wird durch Mineralsäuren in der Wärme unter Rückbildung von Jonon zerlegt und durch Kochen mit Eisessig oder starker Essigsäure in das isomere *Isojonon-p-bromphenylhydrazon* vom Schmelzp. 165° übergeführt, welches durch Säuren nicht mehr zerlegt wird. Bei der Darstellung und Reinigung des Jonon-p-bromphenylhydrazons sind gewisse Vorsichtsmafsregeln nöthig (vgl. d. Orig.). *Iron-p-bromphenylhydrazon*, $C_{13}H_{20}:N.NH.C_6H_4Br$, wird nach demselben Verfahren erhalten und bildet Nadeln vom Schmelzp. 168 bis 170°. Es zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die Jononverbindung, und wird durch Erwärmen mit Mineralsäuren zu Iron und p-Bromphenylhydrazin gespalten. Die Umwandlung von Jonon und Iron in die entsprechenden Hydrazone ist bei Anwendung überschüssigen p-Bromphenylhydrazins eine vollständige; man kann diese Reaction auch zur quantitativen Bestimmung der beiden Ketone verwenden. Nur mufs man von denselben vorher alle gröberen Beimengungen und namentlich andere Ketone und Aldehyde, sowie in verdünntem Eisessig unlösliche, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Körper abtrennen. *Min.*

E. Baumann und E. Fromm. Ueber die Thioderivate der Ketone[1] [III. Mittheilung[2]]. — Die Verfasser untersuchten das Verhalten von verschiedenartig zusammengesetzten Ketonen gegen Schwefelwasserstoff, und fanden, dafs Aethylmethylketon, Diäthyl-

---

[1]) Ber. 28, 895—907. — [2]) Vgl. bezüglich der früheren Mittheilungen JB. f. 1889, S. 1465 u. 1468.

keton, Acetessigester, Methylhexylketon, Quindecylmethylketon, Pinakon, Acetophenon, Resacetophenon und Benzophenon mit Schwefelwasserstoff sich direct überhaupt nicht vereinigen, sich somit ebenso verhalten wie das Aceton. Durch dieses Verhalten unterscheiden sich die Ketone sehr wesentlich von der grofsen Mehrzahl der Aldehyde, welche in wässeriger oder weingeistiger Lösung sich direct mit Schwefelwasserstoff vereinigen. Auch bei Gegenwart von Condensationsmitteln geben nur die einfacheren Ketone Thioderivate. Aus Hexylmethylketon, Quindecylmethylketon, Resacetophenon ist es überhaupt nicht geglückt, auf diesem Wege Thioverbindungen zu erhalten. Von den Ketonsäuren macht die Brenztraubensäure eine Ausnahme, indem sie sich selbst in sehr verdünnten, wässerigen Lösungen mit Schwefelwasserstoff und mit Mercaptanen verbindet. Nach den von den Verfassern entwickelten Vorstellungen über die Isomerie der Trithioaldehyde war zu erwarten, dafs aus gemischten Ketonen Trithioderivate entstehen, welche die Stereoisomerie der Trithioaldehyde gleichfalls zeigen. Verfasser haben dieses Verhalten bis jetzt nur bei dem Acetophenon untersucht, fanden aber dabei, dafs man aus diesem Körper nur ein Trithioderivat erhält, wie auch immer die Bedingungen bei der Einwirkung des H_2S variirt werden mögen. Auch bei den Trithioaldehyden fällt die Erscheinung der Stereoisomerie zuweilen aus. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Acetophenon bei Gegenwart von Salzsäure wurde die Bildung von vier Producten beobachtet. Leitet man in die Lösung von Acetophenon in Alkohol gleichzeitig Schwefelwasserstoff und trockenes HCl-Gas ein, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv blauviolett unter Bildung von *Thioacetophenon*, $C_6H_5.CS.CH_3$, welches ein blaues, sehr leicht veränderliches Oel darstellt. Neben diesem Körper entsteht wahrscheinlich noch ein Additionsproduct des Thioacetophenons und des Schwefelwasserstoffs, welches nicht isolirt werden konnte. Das Thioacetophenon entsteht auch bei der Destillation des *Trithioacetophenons*, $C_{24}H_{24}S_3$, welches erhalten wird, wenn man in die Lösung von 20 g Acetophenon in 150 ccm Alkohol unter 0° gleichzeitig Schwefelwasserstoff und HCl-Gas einleitet und das Einleiten von H_2S 12 bis 15 Stunden, das von HCl bis zur Sättigung fortsetzt. Dem Trithioacetophenon kommt die Constitution

$$\begin{array}{c} {}^{CH_3}_{C_6H_5}\!>\!C\,.\,S\,.\,C\!<\!{}^{CH_3}_{C_6H_5} \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ S\,.\,C\,.\,S \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad C_6H_5 \end{array}$$

zu. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, aus Aceton in grofsen, durchsichtigen, glänzenden Krystallen und ist völlig geruchlos. Schmelzp. 122°. Es löst sich leicht in Chloroform, Aether und Aceton. In Alkohol ist es schwer, in Wasser nicht löslich. Beim Erhitzen des Körpers auf ca. 185° tritt unter H_2S-Entwickelung ein blauvioletter Dampf auf. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Kalilauge wird der Schwefel nicht abgespalten. Bei der Oxydation mit Permanganat wird reichlich Schwefelsäure gebildet. Dem Trithioacetophenon kommt wahrscheinlich die stabile „Cis-Trans"-Configuration zu. Es ist mit dem von Engler[1]) als polymeres Thioacetophenon (Schmelzp. 119,5°) beschriebenen Körper *nicht* identisch, weil es nicht ohne Zersetzung flüchtig ist. Bei der Destillation des Trithioacetophenons bildet sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und von violettem Dampf das einfache *Thioacetophenon*, $C_6H_5.CS.CH_3$ (blaues Oel), dem vielleicht ein Additionsproduct mit Schwefelwasserstoff, $C_6H_5.C(SH)_2.CH_3$, beigemengt ist. Das Thioacetophenon besitzt einen unangenehmen, lauchartigen Geruch und ist sehr leicht zersetzlich. Beim Erhitzen mit Wasser wird es glatt in H_2S und Acetophenon gespalten. In einer Atmosphäre von H_2S läfst es sich eine Zeit lang aufbewahren. Bei Gegenwart von alkoholischer Salzsäure wird es bei niederer Temperatur wieder in Trithioacetophenon umgewandelt. Durch wiederholte Destillation erhält man aus dem blauen Oele eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 132 bis 145° und einen braunen Rückstand, der zu einer blätterigen Krystallmasse erstarrt. Die Flüssigkeit ist ein Gemenge von Styrol und von Aethylbenzol. Der Rückstand besteht aus dem $\alpha\alpha'$-Diphenylthiophen (Schmelzp. 152°) und dem $\alpha\beta'$-Diphenylthiophen (Schmelzp. 149°) neben Schwefel. Die Reactionen, welche neben und nach einander beim Erhitzen des Trithioacetophenons auftreten, sind somit folgende:

1. $C_{24}H_{24}S_3 = 3(C_8H_8S)$.
   Trithio-acetophenon Thioaceto-phenon.

2. $C_6H_5.CS.CH_3 = C_6H_5.CH:CH_2 + S$.

3. $2(C_8H_8) + 3S = C_4H_2(C_6H_5)_2S + 2H_2S$.

4. $C_8H_8 + H_2S = C_8H_{10} + S$.

Wenn man bei der Darstellung des Trithioacetophenons die von den Krystallen des letzteren abfiltrirte alkoholische Lösung mehrere Tage stehen läfst, so krystallisirt *Anhydrotriacetophenondisulfid*, $C_{24}H_{22}S_2$, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 107 bis 108° erhalten wird. Es löst sich leicht in Chloroform

[1]) Ber. 11, 930; JB. f. 1878, S. 627 f.

und in Aceton, etwas schwerer in Alkohol. Es gelingt nicht, die neue Verbindung aus dem Trithioacetophenon durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure darzustellen. Dem Anhydrotriacetophenondisulfid kommt eine der folgenden Formeln zu:

$$\frac{C_6H_5}{CH_3}{>}C{-}S{-}C{<}\frac{C_6H_5}{CH_3} \qquad \frac{C_6H_5}{CH_3}{>}C{<}\frac{S}{S}{>}C{<}\frac{C_6H_5}{CH:C{<}\frac{C_6H_5}{CH_3}}.$$

$$S{-}C{=}CH \quad (C_6H_5)$$

Die Verfasser geben der ersteren Formel den Vorzug, weil sie mit dem Verhalten des Körpers am besten im Einklange steht. Das Anhydrotriacetophenondisulfid zerfällt bei der trockenen Destillation in Styrol, Schwefelwasserstoff und $\alpha\beta'$-Diphenylthiophen vom Schmelzp. 119°. Wenn man bei der Einwirkung von H_2S und HCl auf Acetophenon nicht für genügende Abkühlung sorgt, so scheidet sich ein grünes Harz ab, welches sich leicht in Chloroform und in Benzol, schwer in Alkohol löst. Beim Erhitzen giebt das Harz das blaue Oel, Schwefelwasserstoff, Styrol und das $\alpha\beta'$-Diphenylthiophen. Es ist wahrscheinlich, dafs das Harz in der Hauptsache aus Anhydrotriacetophenondisulfid besteht, welchem noch Condensationsproducte des Acetophenons beigemengt sind.

Min.

E. Baumann und E. Fromm. Ueber die Einwirkung von Schwefelammonium auf Acetophenon [1]. — Durch Einwirkung einer weingeistigen Lösung von Schwefelammonium auf Acetophenon und Destillation des öligen Reactionsproductes erhielt Engler [2] eine in Blättchen und Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmelzp. 119,5°, welche das von den Verfassern gesuchte isomere Trithioacetophenon sein konnte. Bei der Wiederholung der Engler'schen Versuche erhielten aber die Verfasser abweichende Resultate. Durch Behandeln von Acetophenon mit einer gesättigten weingeistigen Lösung von Schwefelammonium entsteht als Hauptproduct das *Disulfid des α-Phenyläthylmercaptans*,

$$C_{16}H_{18}S_2 = \frac{C_6H_5}{CH_3}{>}CH.S.S.CH{<}\frac{C_6H_5}{CH_3},$$

daneben ein schwefelreicheres Oel, das aus einem dem Disulfid ähnlichen Körper besteht. Das einfache Thioacetophenon oder ein Polymeres wird bei dieser Reaction *nicht* gebildet. Das Disulfid des Phenyläthylmercaptans krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 57 bis 58°, welche sich

[1] Ber. 28, 907—914. — [2] Ber. 11, 930; JB. f. 1878, S. 627 f.

in Weingeist schwer, leicht in Chloroform und in Aether lösen. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig liefert es *α-Phenyläthylmercaptan*, $C_6H_5.CH(SH).CH_3$, welches bei 199 bis 200° unzersetzt siedet und mit Bleiacetat ein gelbes Mercaptid liefert. Beim Erhitzen liefert das Disulfid Styrol nach der Gleichung: $C_{16}H_{18}S_2 = 2C_8H_8 + S + SH_2$. Neben Styrol bilden sich in kleiner Menge die beiden isomeren Diphenylthiophene und Aethylbenzol. — Auch in dem schwefelreicheren, nicht erstarrenden Oele, das man aus Acetophenon und Schwefelammonium neben dem Disulfid erhält, ist kein Thioacetophenon enthalten, weil das Oel beim Erhitzen sich nicht blau färbt. Bei der Destillation zerfällt das Oel in Schwefelwasserstoff, Aethylbenzol und Styrol, während sich im Rückstande die beiden Diphenylthiophene und Schwefel befinden. — Verfährt man bei der Behandlung des Acetophenons mit Schwefelammonium ganz nach Vorschrift von Engler, so erhält man ein gelbes Oel, welches bei der Destillation Aethylsulfid, Aethylbenzol, Styrol, Acetophenon, Schwefel, Schwefelwasserstoff und die isomeren Diphenylthiophene vom Schmelzp. 119 resp. 152° liefert. Die von Engler analysirte Substanz vom Schmelzp. 119° war ein Gemenge von den Diphenylthiophenen mit Schwefel. *Min.*

Victor Fritz. Ueber einige Derivate des Benzoylcarbinols und des Diphenacyls [1]. — Während die Ketosen bei der Methylirung richtige Glucoside von einfacher Molekulargröfse liefern, welche durch Säuren leicht hydrolysirt werden, wird das Benzoylcarbinol dabei in ein dimolekulares Product verwandelt. Ferner ist der Methyläther des Benzoins gegen verdünnte Säuren beständig und liefert zum Unterschied von den Glucosiden mit gröfster Leichtigkeit ein Oxim und ein Hydrazon. E. Fischer hat aus diesen Thatsachen den Schlufs gezogen, dafs die Gruppe CO.CHOH für die Glucosidbildung allein nicht genügt. Um diese Ansicht noch weiter zu prüfen, hat Verfasser einige Derivate des Benzoylcarbinols untersucht. Der von Möhlau [2] durch Kochen von Bromacetophenon mit alkalischer Phenollösung dargestellte *Benzoylmethylphenyläther* reducirt die Fehling'sche Lösung nicht und ist durch sein Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin als Keton charakterisirt. Das *Oxim*, $C_{14}H_{13}O_2N$, krystallisirt aus Benzol in farblosen Säulen vom Schmelzp. 113 bis 114°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien, schwerer in Ligroin. Das *Phenylhydrazon*, $C_{20}H_{18}ON_2$, bildet

[1] Ber. 28, 3028—3034. — [2] Ber. 15, 2498; JB. f. 1882, S. 763 f.

farblose Krystalle vom Schmelzp. 85 bis 87°, ist in Aether und Benzol sehr leicht, in absolutem Alkohol etwas schwerer löslich, färbt sich an der Luft gelb, später braun und zerfliefst gleichzeitig. — *Benzoylmethyl-β-naphtyläther*, $C_6H_5.CO.CH_2.OC_{10}H_7$, aus Bromacetophenon und β-Naphtolnatrium in alkoholischer Lösung, krystallisirt aus Aether in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 104 bis 106°. Das *Oxim*, $C_{18}H_{15}O_2N$, krystallisirt aus Benzol-Petroläther in kurzen Säulen vom Schmelzp. 144 bis 145° und ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. — *Bis-Aethylbenzoylcarbinol*, $C_{20}H_{24}O_4$, wird wie die Methylverbindung dargestellt und krystallisirt in feinen, farblosen Säulen vom Schmelzp. 190 bis 192°. — *Bromdiphenacyl*, $C_6H_5.CO.CHBr.CH_2.CO.C_6H_5$, bildet sich bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Bromacetophenon in alkoholischer Lösung in der Kälte, krystallisirt aus Aether in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 161 bis 162°, ist sehr schwer löslich in Wasser, leichter löslich in absolutem Alkohol und wird durch Zinkstaub zu Diphenacyl, $C_{16}H_{14}O_2$, vom Schmelzp. 144 bis 145° reducirt, welches durch die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure, durch das Dioxim und das Diphenylhydrazon identificirt wurde. — Durch Reduction des Bromdiphenacyls mit Natriumamalgam entsteht das *Diphenyltetramethylenglycol*, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).C_6H_5$, welches aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 93 bis 94° krystallisirt, in Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich ist und sich auch bei der Reduction des Diphenacyls mit Natriumamalgam bildet. *Min.*

Georg Gregor. Zur Constitution des Resacetophenons [1]. — Bei der Oxydation des Resacetophenons mit Chromsäure (Nencki und Sieber) oder mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (Wechsler) wurde bis jetzt nur Essigsäure erhalten. Es ist dem Verfasser gelungen, durch Oxydation des Diäthylresacetophenons die entsprechende Ketonsäure zu isoliren und die Constitution des Resacetophenons aufzuklären. *Diäthoxylbenzoylameisensäure*, $C_{12}H_{14}O_5$, entsteht nach der Gleichung: $(C_2H_5O)_2C_6H_3.CO.CH_3 + 3O = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CO.COOH + H_2O$ durch Oxydation des Diäthylresacetophenons mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, scheidet sich aus Benzol in kleinen Kryställchen vom Schmelzp. 127° ab, ist in heifsem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. Das *Oxim*, $C_{12}H_{15}O_5N$, bildet Krystalle vom Schmelzp. 130° unter Zersetzung. Das Silbersalz der Säure $C_{12}H_{13}O_5Ag$

[1]) Monatsh. Chem. 16, 619—629; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1628.

ist amorph; das Natriumsalz, $C_{12}H_{13}O_5Na + 6H_2O$, krystallisirt in Schuppen; das Baryumsalz, $(C_{12}H_{13}O_5)_2Ba + 8H_2O$, bildet kleine Kryställchen. Durch Reduction der Ketonsäure mit Natriumamalgam wurde eine *Säure*, $C_{12}H_{16}O_5$, vom Schmelzp. 115 bis 116° erhalten, welche, aus Benzol krystallisirt, in heifsem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich ist, mit Eisenchlorid keine Farbenreaction, mit Hydroxylamin kein Oxim liefert und ein Silbersalz, $C_{12}H_{15}O_5Ag$, bildet. — Durch Oxydation der Ketonsäure mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung entsteht eine Säure $C_{11}H_{14}O_4$ vom Schmelzp. 99°, welche mit der durch Oxydation des Diäthylresorcylaldehyds von Tiemann und Lewy [1]) gewonnenen unsymmetrischen Diäthoxylresorcylsäure (Formel I.) identisch ist. Vorstehende Thatsachen beweisen nach Verfasser, dafs dem *Resacetophenon* die Formel II zukommt.

I. Benzolring mit OC_2H_5 (oben), OC_2H_5 (rechts unten), $COOH$ (unten)

II. Ring: COH (oben), HC / CH, HC / COH, C (unten) — $CO.CH_3$

Zur Bestätigung dieser Formeln versuchte Verfasser die unsymmetrische Resorcylsäure selbst zu äthyliren. Die isolirte Säure erwies sich aber als eine Monoäthylsäure, deren zweite Hydroxylgruppe wahrscheinlich eine Umlagerung zur Carbonylgruppe erfahren hat. *Min.*

R. Scharizer. Die Krystallgestalt des Diäthylresacetophenons [2]). — *Diäthylresacetophenon*, $C_{12}H_{16}O_3$, ist triklin mit 0,5119 : 1 : 0,4796 und $bc = 90° 15'$, $ac = 111° 53'$, $ab = 81° 31'$. *Frw.*

Angelo Angeli und Enrico Rimini. Ueber Esodiazoacetophenon [3]). — Diese Verbindung,

$$C_6H_5.CO.CH\langle{N \atop N}$$

wurde schon von Angeli unter dem Namen Monoketazophenylglyoxal beschrieben. Man erhält sie am besten, wenn man zuerst das Isonitrosoacetophenon mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt und das so entstandene Esoaminoacetophenonchlorid unter Abkühlen mit Natriumnitrit und Essigsäure diazotirt. Man extrahirt die Diazoverbindung durch Aether und krystallisirt sie aus Ligroin

[1]) Ber. 10, 2215; JB. f. 1877, S. 618 ff. — [2]) Zeitschr. Kryst. 23, 259—261; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 592. — [3]) Gazz. chim. ital. 25, II, 494—497.

um. Sie schmilzt bei 50° und zersetzt sich bei höherer Temperatur; rasch erhitzt, zersetzt sie sich unter Explosion. Sie wird auch durch Säuren zersetzt; Bromwasserstoffsäure liefert Phenacylbromid, $C_6H_5.CO.CH_2Br$. Bei der Bildung von Esodiazoacetophenon entstehen auch geringe Mengen von Benzoësäure, vielleicht nach der Gleichung: $C_6H_5.CO.CH:N_2 + H_2O = C_6H_5.COOH + CH_2N_2$. Natürlicher Weise würde sich das Diazomethan gleich nach der Bildung zersetzen. *Mio.*

O. Wallach und F. J. Pond. Ueber die Gewinnung einiger Ketone aus Propenylverbindungen [1]. — Beim Behandeln der Bromadditionsproducte einiger Propenylverbindungen mit alkoholischem Kali entstehen nicht Monobromide oder Methoxylverbindungen, sondern Ketone von der Formel $R.CO.CH_2.CH_3$. — Wird *Anetholdibromid*, $C_6H_4(OCH_3).C_3H_5Br_2$ (93 g), mit einer Auflösung von Natrium (14 g) in Methylalkohol (263 g) übergossen und dann drei Stunden im Wasserbade erwärmt, so entsteht ein Oel, welches bei 12 mm Druck zwischen 128 und 138°, bei gewöhnlichem Druck zwischen 260 und 270° siedet und ein *Oxim*, $C_{10}H_{13}O_2N$ (Prismen aus Alkohol-Aether), vom Schmelzp. 74° liefert. Das aus dem Oxim mit Hülfe verdünnter Schwefelsäure regenerirte *Aethylanisylketon*, $C_{10}H_{12}O_2$, bildet ein ähnlich wie Acetophenon riechendes Oel, welches beim Abkühlen erstarrt, bei 26 bis 27° schmilzt und bei 12 mm zwischen 136 bis 139° siedet. Von den beiden möglichen Formeln dieses Ketons,

I. $C_6H_4(OCH_3).CH_2.CO.CH_3$ II. $C_6H_4(OCH_3).CO.CH_2.CH_3$

ist die zweite die richtige, da bei der Oxydation neben Anissäure vom Schmelzp. 183° eine *Ketonsäure*, $C_6H_4(OCH_3).CO.COOH$, vom Schmelzp. 75°, und bei der Spaltung des Ketons und des Ketoxims mit concentrirter Schwefelsäure die Propionsäure entsteht. Der Reactionsverlauf, der zur Bildung des Ketons führt, wird vom Verfasser in folgender Weise erklärt. Das alkoholische Alkali spaltet aus dem Dibromid 1 Mol. HBr ab und ersetzt das zweite Bromatom gleichzeitig durch Methoxyl oder Aethoxyl. Die so entstehenden, ungesättigten Aether werden aber schon in Berührung mit Wasserdampf verseift, und der nun gebildete ungesättigte Alkohol lagert sich wieder sofort in das Keton um. Für Anetholdibromid und Natriummethylat würde der Reactionsverlauf sich mithin durch folgende Gleichungen wiedergeben lassen:

---

[1] Ber. 28, 2714—2722.

$$C_6H_4(OCH_3).CHBr.CHBr.CH_3 + NaOCH_3 = HBr + BrNa + C_6H_4(OCH_3).C(OCH_3):CH.CH_3,$$
$$C_6H_4(OCH_3).C(OCH_3):CH.CH_3 + H_2O = CH_3OH + C_6H_4(OCH_3).C(OH):CH.CH_3,$$
$$C_6H_4(OCH_3).C(OH):CH.CH_3 = C_6H_4(OCH_3).CO.CH_2.CH_3.$$

Diese Auffassung wird dadurch bestätigt, dafs das Reactionsproduct, wenn es ohne Wasserdampfdestillation vom Alkohol befreit wird, kein Oxim liefert. Wird dieses Product mit Wasser im Rohr erhitzt, so entsteht das Keton, während im Wasser Alkohol nachweisbar ist. Die Untersuchung mehrerer Propenylverbindungen zeigte, dafs immer das zum Methyl des Propylens in der α-Stellung stehende Bromatom als Bromwasserstoff eliminirt, das in der β-Stellung stehende substituirt wird. Die resultirenden Ketone tragen daher alle das Carbonyl benachbart zum aromatischen Radical. — *Keton*, $C_6H_3[(O)_2CH_2].CO.CH_2.CH_3$, *aus Isosafrol.* 35 g *Isosafroldibromid* werden mit einer Lösung von 10 g Natrium in 140 g Methylalkohol fünf Stunden erhitzt, der Alkohol abdestillirt und das Reactionsproduct mit Dampf übergetrieben. Das erhaltene Oel liefert ein Oxim, $C_{10}H_{11}O_3N$ (farblose, rhombische Prismen), vom Schmelzp. 104°. Das aus dem Oxim regenerirte Keton siedet bei 13 mm zwischen 153 bis 154°, schmilzt bei 39° und liefert bei der Spaltung Propionsäure. — *Keton*, $(C_2H_5O)(CH_3O)C_6H_3.CO.CH_2.CH_3$, *aus Aethylisoeugenol.* Das aus Isoäthyleugenol dargestellte *Isoäthyleugenoldibromid* (weifse Nadeln vom Schmelzp. 100°) wird mit Natriummethylat behandelt. Das bei 13 mm bei 155° siedende Reactionsproduct giebt mit Hydroxylamin ein *Oxim*, $C_{12}H_{17}O_3N$, Nadeln vom Schmelzp. 114°. Das aus dem Oxim regenerirte Keton krystallisirt aus Aether in farblosen, triklinen Prismen vom Schmelzp. 62°. Das Semicarbazon des Ketons bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 175°. Das Keton liefert bei der Oxydation eine bei 190° schmelzende, schwer lösliche und eine in Wasser leicht lösliche, bei 64 bis 65° schmelzende Säure. Die von C. Hell und B. Portmann [1]) aus Aethylisoeugenol und Natriumäthylat erhaltene und als Hydroxylverbindung betrachtete Substanz vom Schmelzp. 56 bis 57° ist unzweifelhaft mit obigem Keton vom Schmelzp. 62° identisch. *Min.*

Carl Hell. Ueber Darstellung von Ketonen aus aromatischen Propenyl-$(.CH:CH.CH_3)$verbindungen [2]). — Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf das Dibromid des Aethyl- oder Methylisoeugenols bilden sich ebenso wie bei dem Dibromid des Anethols

[1]) Ber. 28, 2088; siehe diesen JB., S. 1678 ff.; vgl. auch S. 1634 ff. — [2]) Ber. 28, 2835—2838.

Aether von der Zusammensetzung: $R.C(OC_2H_5):CH.CH_3$ oder $R.CH:C(OC_2H_5).CH_3$, welche sich leicht unter Alkoholabspaltung in feste, krystallisirbare Ketone verwandeln. Aus den Ketonen erhält man leicht krystallisirte Hydrazone, von denen das aus dem *Aethylisoeugenol* erhaltene bei 86 bis 87°, das aus dem *Methylisoeugenol* dargestellte bei 102 bis 103° schmilzt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $R.C(N_2HC_6H_5).CH_2.CH_3$. Da das aus dem Anetholdibromid resultirende Keton bei der Bromirung in dasselbe gebromte Keton übergeht, das bei der Einwirkung von Chromsäure und Eisessig aus dem Anetholdibromid direct entsteht, da ferner das aus dem Monobromanetholdibromid bei der Alkoholatbehandlung entstehende Monobromketon, $C_6H_3Br(OCH_3).CO.CH_2.CH_3$, bei der Bromirung das gleiche, zweifach gebromte Keton liefert, wie wenn das Monobromanetholdibromid mit Chromsäure in Eisessig oxydirt wird, schliefst Verfasser, dafs die aus der Alkoholatreaction hervorgehenden Ketone die Constitution $R.CO.CH_2.CH_3$ besitzen. Aus dem Reactionsproduct des Natriumäthylats auf die Propenyldibromide isolirte Verfasser aufser dem ätherartigen Zwischenproduct eine ölige, bromhaltige Verbindung, welche sich leicht polymerisirt. Die Umwandlung eines aromatischen Propenyldibromids in ein α-Keton durch die Einwirkung des Natriumäthylats erfolgt demnach in drei Phasen:

$$R.CHBr.CHBr.CH_3 - HBr = R.CBr:CH.CH_3,$$
$$R.CBr:CH.CH_3 + NaOC_2H_5 = R.C(OC_2H_5):CH.CH_3 + NaBr.$$

In der dritten Phase wird der Aether verseift, wobei das Keton $R.CO.CH_2.CH_3$ entsteht. *Min.*

F. Stanley Kipping und O. F. Russell. p-Heptotoluol und seine Derivate[1]). — Ueber das p-Heptotoluol, $C_{14}H_{20}O = CH_3.C_6H_4.CO(CH_2)_5CH_3$, das durch Einwirkung des Chlorids der Heptylsäure auf Toluol bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid entsteht, sowie über das p-Heptotoluoloxim, $CH_3.C_6H_4C(NOH)(CH_2)_5CH_3$, ist bereits früher[2]) von den Verfassern berichtet worden. Bezüglich der Eigenschaften und Darstellung dieser Körper sei auf die frühere Mittheilung verwiesen. Behandelt man das erwähnte Oxim mit dem vierfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure 10 Minuten bei Wasserbadwärme, so wird es in das *p-Heptotoluidid*, $C_{14}H_{21}NO = CH_3.C_6H_4.NH.CO(CH_2)_5CH_3$, umgelagert. Dasselbe bildet aus verdünntem Alkohol farblose, durchscheinende Tafeln, die bei 78 bis 79° schmelzen. Wird

[1]) Chem. Soc. J. 67, 502—508. — [2]) JB. f. 1894, S. 1632.

p-Heptotoluol mit Phosphorsäureanhydrid behandelt, so entsteht ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{14}H_{18}$. Derselbe bildet eine hellgelbe Flüssigkeit vom Siedep. 260 bis 262°. Seine Constitution ist noch nicht aufgeklärt. *Laurobenzol*, $C_{18}H_{28}O = C_6H_5CO(CH_2)_{10}CH_3$. Das Keton wurde in analoger Weise wie das Heptotoluol aus dem Chlorid der Laurinsäure, Benzol und Aluminiumchlorid gewonnen. Es bildet farblose Tafeln, die bei ca. 47° schmelzen. Die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Laurobenzol ergab kein einheitliches Product. *Tr.*

Carl Goldschmidt. Ueber Dichlorbenzylidenaceton [1]. — Zur Darstellung von *Dichlorbenzylidenaceton*, $C_6H_5.CHCl.CHCl.CO.CH_3$, wird Benzylidenaceton in Chloroform gelöst und in der Kälte Chlor eingeleitet. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 93° und liefert beim Behandeln mit salzsaurem Hydroxylamin in alkalischer Lösung das *Oxim des Monochlorbenzylidenacetons*, $C_6H_5.CCl:CH.C(NOH).CH_3$, vom Schmelzp. 133°. Durch Natronlauge wird nochmals Salzsäure abgespalten und es entsteht *Phenylmethylisoxazol*,

$$\begin{array}{c} C_6H_5.C:CH.C.CH_3 \\ O\text{———}N, \end{array}$$

welches in weifsen, glänzenden Tafeln vom Schmelzp. 65° krystallisirt, und sich in starken Säuren löst. — Während das Oxim des Monochlorbenzylidenacetons bei der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln kein Chlorisochinolin liefert, erhält man ein solches durch Erwärmen des Chlorzimmtaldoxims mit P_2O_5 und Abtreiben der alkalischen Reactionsmasse. Die reine Base schmilzt bei 45°, das Pikrat bei 177°. *Min.*

L. Rousset. Ueber das Piperonylidenaceton [2]. — Dasselbe bildet sich, wenn man Piperonal in Aceton löst und die mit Wasser und Natronlauge versetzte Lösung schüttelt. Die Reaction vollzieht sich unter Erwärmung und ist nach Ablauf einer Stunde vollendet. Das *Piperonylidenaceton*, $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_3(O_2CH_2)CH=CH.CO.CH_3$, bildet aus Alkohol hellgelbe, prismatische Nadeln, die bei 96,5° schmelzen und mit Wasserdampf flüchtig sind. Mit Hydroxylamin entsteht ein bei 179° unter Zersetzung schmelzendes *Oxim*, $C_{11}H_{10}O_2.(NOH)$, das man aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in Form von weifsen Krystallen ausfällen und aus einer Alkohol-Aethermischung umkrystallisiren kann. Mit Brom in Chloroformlösung liefert das Piperonylidenaceton ein *Di-*

[1] Ber. 28, 1532. — [2] Bull. soc. chim. [3] 13, 348—351.

bromadditionsproduct, $C_{11}H_{10}O_3Br_2$, welches aus Ligroin in weifsen, bei 76° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure liefert das Piperonylidenaceton Essigsäure, CO_2, und Piperonylsäure. *Tr.*

Hans Rupe und Felix Schneider. Zur Kenntnifs der *β*-Halogenketone[1]). — 1. *β-Chlor-ω-benzylacetophenon.* Dem Salzsäureadditionsproduct des Benzalacetophenons kommt die Formel $C_6H_5.CHCl.CH_2.CO.C_6H_5$ zu[2]). Es wurde nach den Angaben von Claisen und Claparède dargestellt. Die entsprechende *Bromverbindung* krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 111° und ist in Alkohol noch schwerer löslich, wie das Chlorid. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Chlorketon entsteht das von Knorr[3]) aus dem Hydrazon des Benzalacetophenons erhaltene *Triphenylpyrazolin*,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N\text{———}N \\ C_6H_5.CH.CH_2.C.C_6H_5, \end{array}$$

gelbliche Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 136°. Durch Kochen des Chlorketons mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung entsteht *β-Rhodan-ω-Benzylacetophenon*, $C_6H_5.CH(SNC).CH_2.CO.C_6H_5$, weifse, glänzende Blättchen (aus Alkohol oder Ligroin), Schmelzp. 88 bis 89° bei raschem Erhitzen, löslich in den gewöhnlichen Mitteln, meist unter schön himmelblauer Fluorescenz. Erwärmen auf dem Wasserbade spaltet keinen Rhodanwasserstoff ab. Beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien wurde *nicht* ein den Oxythiazolen entsprechender Ring gebildet. Aus dem *β*-Rhodanketon und Phenylhydrazin erhält man in alkoholischer Lösung Triphenylpyrazolin vom Schmelzp. 136°. — Bei der Einwirkung von Cyankalium auf das Chlorketon entsteht als Hauptproduct *β-Cyan-ω-Benzylacetophenon* oder *Nitril der α-Phenyl-β-Benzoylpropionsäure*, $C_6H_5.CH(CN).CH_2.CO.C_6H_5$, glänzende, weifse Blättchen vom Schmelzp. 127°. Die Reaction verläuft in zwei Phasen; zuerst spaltet das Cyankalium Salzsäure ab und die freie Blausäure lagert sich sodann an das intermediär gebildete ungesättigte Keton an. Als Nebenproduct der Reaction erhält man einen schwer löslichen Körper, $C_{31}H_{24}ON$, der aus viel kochendem Eisessig in weifsen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 249° krystallisirt. — *α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure*, $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5.CH(COOH).CH_2.CO.C_6H_5$, entsteht als Ester durch Einleiten von Salzsäuregas in die warme alkoholische Lösung des Nitrils.

[1]) Ber. 28, 957—966. — [2]) Vgl. auch Anschütz u. Montfort, Ann. Chem. 284, 1; dieser JB., S. 1844 ff. — [3]) Ber. 21, 1209; JB. f. 1888, S. 1057 ff.

Durch Verseifen des Esters mit alkoholischer Kalilauge erhält man die freie Säure, welche aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 153° krystallisirt. Silbersalz, $C_{16}H_{13}O_3Ag$. Der *Aethylester* (feine Nadeln) schmilzt bei 37 bis 38°, der *Methylester* (Blättchen) bei 104°. Das *Amid der α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure*, $C_{16}H_{15}O_2N$, aus dem Nitril mit kalter concentrirter Schwefelsäure gewonnen, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nädelchen vom Schmelzp. 149°. Aus α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure und Phenylhydrazin in Eisessiglösung erhält man direct das *Anhydrid des Hydrazons*, $C_{22}H_{18}ON_2$, das aus Aether in Nadeln vom Schmelzp. 122 bis 123° krystallisirt. Aus dem Chlorketon und Anilin erhält man einen aus Alkohol in weifsen Nadeln krystallisirenden chlorfreien Körper vom Schmelzp. 155°. Mit Paratoluidin entsteht der Körper $C_6H_5.CH(NH.C_7H_7).CH_2.CO.C_6H_5$, lange, weifse Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 166,5°; schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol, in Aether, Chloroform; liefert ein *Monobromid*, $C_{22}H_{20}ONBr$, spiefsige Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 100,5°. Beim Erwärmen der Toluidinverbindung mit verdünnten Säuren bildet sich unter Abspaltung des Toluidinrestes Benzalacetophenon. — Das *Oxim des Benzalacetophenons*, $C_{15}H_{13}ON$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 107 bis 108°; es ist in den gewöhnlichen Mitteln — Wasser ausgenommen — leicht löslich und liefert ein in kleinen Blättchen krystallisirendes *Bromid* vom Schmelzp. 152°. Das Oxim wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Hydroxylamin und Keton zerlegt. — Aus β-Chlorbenzyl-ω-Acetophenon und Hydroxylamin erhält man ein dem Benzalacetophenonoxim isomeres Product, $C_{15}H_{13}ON$ (lange, weifse Nadeln vom Schmelzp. 73°), welches aber kein Brom anlagert und durch Kochen mit Säuren nicht zerlegt wird. Der Körper ist nach den Verfassern ein *Diphenyldihydroisoxazol*,

$$\begin{array}{l} CH_2.CHCl.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.C:N.OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.CH.C_6H_5 \\ | \quad\quad > O \\ C_6H_5.C{=\!=}N \end{array} + HCl.$$

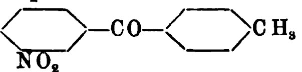
Einige Male wurde anstatt des Isoxazols vom Schmelzp. 73° eine ganz andere Verbindung erhalten, die aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 190° krystallisirt und ein Bromadditionsproduct vom Schmelzp. 95° liefert. *Min.*

C. Goldschmidt. Ueber Benzylidenacetophenonderivate [1]. — Durch Kochen des Benzylidenacetophenons (Schmelzp. 57°)

[1] Ber. 28, 986.

mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natron in alkoholischer Lösung entstehen zwei *stereoisomere Oxime*, $C_6H_5.CH:CH.C(NOH).C_6H_5$, vom Schmelzp. 68° und 140°; das höher schmelzende Oxim krystallisirt in glänzenden Blättchen und geht beim Liegen langsam in das bei 68° schmelzende über. Letzteres stellt die Antiform vor. Es gelang nicht, durch Einwirkung von P_2O_5 auf das Oxim ein Isochinolin zu erhalten nach Analogie des Oxims des Benzylidenacetons. Durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure in der Kälte auf das Benzylidenacetophenon entstehen zwei Nitroderivate, die durch Aether getrennt wurden. Die o-Verbindung stellt ein Oel vor, welches durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure α-Phenylchinolin liefert. Der andere Nitrokörper schmilzt bei 159°. *Min.*

H. Limpricht. Mittheilungen über einige Ketone[1]). — Verfasser hat in Gemeinschaft mit Praktikanten mehrere Ketone nach der Methode von Friedel und Crafts dargestellt. Zur Darstellung wurde das Chlorür mit etwas mehr als der berechneten Menge Kohlenwasserstoff vermischt, das mehrfache Volumen Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt und dann auf einmal die ganze Menge des Aluminiumchlorids dem Gewichte nach etwas weniger als das Chlorür eingetragen. Nach dem Erwärmen am Rückflufskühler (8 bis 12 Stunden) scheidet sich über Nacht ein fester Harzkuchen ab. Aus der Lösung wird der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der meistens sehr geringe Rückstand auf gleiche Weise mit Wasser zersetzt, wie der Harzkuchen. Durch Auswaschen mit Wasser, Umkrystallisiren aus Weingeist u. s. w. wird das Keton gereinigt. — 1. *m-Nitrophenyltolylketon*, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3$, von H. Limpricht u. M. Lenz. Dieses nach der Formel:

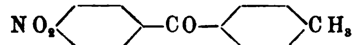


constituirte Keton wird aus dem Chlorür der m-Nitrobenzoësäure und Toluol dargestellt. Weifse Blättchen vom Schmelzp. 111°, leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig und heifsem Weingeist. Liefert durch Reduction, Diazotirung und Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff p-Phenyltolylketon, durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid die Verbindung $NO_2.C_6H_4.CCl_2.C_7H_7$, die sehr unbeständig ist. *Monochlornitrophenyltolylketon*, $C_{14}H_{10}O_3NCl$, krystallisirt aus heifsem Weingeist in langen, spröden Nadeln, aus heifsem Aether in weifsen Krystallen vom Schmelzp. 96°. *Monobromnitrophenyltolylketon*, $C_{14}H_{10}O_3NBr$, ent-

[1]) Ann. Chem. 286, 306—342.

steht durch Erhitzen des Ketons mit Brom und Eisessig auf 150° und krystallisirt aus Alkohol in spröden, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 116°. *m-Nitrophenyltolylketonsulfonsäure*, $C_{14}H_{10}(NO_2)O.SO_3H + 3H_2O$, mittelst rauchender Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt aus Wasser in grofsen, compacten, rhombischen Tafeln und schmilzt wasserhaltig bei 140°, wasserfrei bei 215°; das Baryumsalz krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in grofsen, farblosen, flachen Prismen. Durch Nitrirung des Ketons mit Salpeterschwefelsäure bei gelinder Wärme entsteht ein Gemisch von Dinitro- und Trinitroketon, welche durch heifsen Alkohol getrennt werden. Das *Dinitrophenyltolylketon*, $C_{14}H_{10}O_5N_2$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Schuppen vom Schmelzp. 125°. Das *Trinitroderivat*, $C_{14}H_9O_7N_3$, ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt aus Benzol in weifsen, sechsseitigen Prismen vom Schmelzp. 165°. Durch Erwärmen des Nitroketons mit alkoholischem Kali bildet sich *Oxyazophenyltolylketon*, $C_7H_7.CO.C_6H_4.N.O.N.C_6H_4.CO.C_7H_7$, gelbe Krystalle vom Schmelzp. 145°. *m-Amidophenyltolylketon*, $NH_2.C_6H_4.CO.C_7H_7$, entsteht durch Erwärmen der alkoholischen Lösung des Nitroketons mit saurer Zinnchlorürlösung auf dem Wasserbade, krystallisirt aus Alkohol in bernsteinfarbenen Säulen vom Schmelzp. 111° und ist in Alkohol, Aether und Säuren leicht löslich. Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}ON.HCl$ (Nadeln), schmilzt bei 198°, das Sulfat, $(C_{14}H_{13}ON)_2.H_2SO_4$ (Nadeln), bei 142°, die *Acetylverbindung*, $C_{16}H_{15}O_2N$ (weifse Prismen aus Alkohol), bei 139°. Die *Diazoverbindung* des Amidoketons ist unbeständig und liefert beim Kochen mit Wasser eine in Nadeln vom Schmelzp. 120° krystallisirende Substanz, welcher wahrscheinlich die Formel $HO.C_6H_4.CO.C_7H_7$ zukommt. Das *Ketoxim des Amidophenyltolylketons*, $NH_2.C_6H_4.C(NOH).C_7H_7$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen Prismen vom Schmelzp. 146°. *m-Nitrobenzoylbenzoësäure*, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.COOH$, entsteht durch Oxydation des Nitroketons mit Chromsäure in Eisessiglösung, krystallisirt aus heifsem Alkohol oder Aether in glänzenden Schuppen oder in rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 242° und ist in heifsem Eisessig leicht, in heifsem Alkohol und Aether schwer, in Benzol, Chloroform und heifsem Wasser fast unlöslich. Das Kaliumsalz bildet leicht lösliche, weifse Nadeln, das Baryumsalz ($+ H_2O$) schwer lösliche, weifse Blättchen. Das *Chlorür*, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.COCl$, krystallisirt aus Benzol in weifsen Krusten vom Schmelzp. 94°; das *Amid*, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO.NH_2$, bildet kleine Tafeln (aus verdünntem Alkohol) und schmilzt bei 204°. Durch Reduction der Nitrosäure mit Zinnchlorür und Salzsäure bildet sich *m-Amido-*

benzoylbenzoësäure, $C_{14}H_{11}O_3N + H_2O$, welche sich aus Alkohol in Krystallen abscheidet und bei 145° schmilzt; das Baryumsalz bildet mikroskopische Krystalle, das Chlorhydrat lange Nadeln, die etwas über 250° schmelzen; das Sulfat ($+ 2 H_2O$) bildet Krystalle. *m-Nitrophenylphenylentolyldiketon*, $NO_2 . C_6H_4 . CO . C_6H_4 . CO . C_6H_4 . CH_3$, entsteht aus dem Chlorür der Nitrobenzoylbenzoësäure und Toluol und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 210°. *m-Nitrobenzoylbenzoylbenzoësäure*, $NO_2 . C_6H_4 . CO . C_6H_4 . CO . C_6H_4 . COOH$, entsteht durch Oxydation des Diketons mit Chromsäure und krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 276° und ist in siedendem Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol schwer löslich, leichter in siedendem Eisessig. — 2. *p-Nitrophenyltolylketon*, $NO_2 . C_6H_4 . CO . C_6H_4 . CH_3$, von E. Samietz. Dieses Keton sowie seine Derivate wurden wie die entsprechenden des m-Nitroketons dargestellt. Die Constitution



folgt aus Anwendung des Chlorürs der p-Nitrobenzoësäure bei der Darstellung und aus der Bildung des p-Phenyltolylketons bei Ersetzung von NO_2 durch H. Das p-Nitroketon krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 122 bis 124° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich. *Dinitrophenyltolylketon*, $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Schuppen vom Schmelzp. 127°; das *Trinitrophenyltolylketon*, $C_{14}H_9(NO_2)_3O$, wird aus Benzol in Krystallen vom Schmelzp. 155 bis 157°, aus Aceton in gelbbräunlichen Blättchen vom Schmelzp. 159° erhalten. Die von Zincke, Milne und Plasenda dargestellten Nitrophenyltolylketone scheinen mit den hier beschriebenen zum Theil identisch zu sein. *p-Amidophenyltolylketon*, $NH_2 . C_6H_4 . CO . C_7H_7$, wird aus Benzol in spiefsigen Krystallen vom Schmelzp. 179° erhalten und ist in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroin schwer löslich; das Sulfat bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 210 bis 216° unter Zersetzung. *Acetylamidophenyltolylketon*, $NH(C_2H_3O) . C_6H_4 . CO . C_7H_7$, krystallisirt aus Aether in gelblichweifsen Schüppchen vom Schmelzp. 155°. *Diamidophenyltolylketon*, $C_{14}H_{10}(NH_2)_2O$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Tafeln vom Schmelzp. 178° und ist in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich; das Sulfat bildet Warzen und ist in heifsem Wasser leicht löslich. *Triamidophenyltolylketon*, $C_{14}H_9(NH_2)_3O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 199°, ist in Alkohol und verdünnten Säuren leicht, in Benzol nicht löslich. *Oxyphenyltolylketon*, $HO . C_6H_4 . CO . C_7H_7$,

bildet weiſse Nadeln vom Schmelzp. 160° und ist in heiſsem Wasser und in den organischen Lösungsmitteln löslich. *Bromphenyltolylketon*, $Br.C_6H_4.CO.C_7H_7$, entsteht aus der Diazoverbindung bei Behandlung mit Bromwasserstoffsäure und Kupferpulver und sublimirt in weiſsen Nadeln vom Schmelzp. 139°. Das *Ketoxim des p-Nitrophenyltolylketons*, $NO_2.C_6H_4.C(NOH).C_7H_7$, krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Ligroin in Nadeln vom Schmelzp. 145°. Das *Phenylhydrazon des Nitroketons*, $NO_2.C_6H_4.C(N_2HC_6H_5).C_7H_7$, krystallisirt aus Alkohol in rothen Nadeln vom Schmelzp. 154°. Das *Phenylhydrazon des Amidoketons*, $NH_2.C_6H_4.C(N_2HC_6H_5).C_7H_7$, krystallisirt aus Alkohol in braunrothen, glänzenden Rhomben vom Schmelzp. 163°. *p-Nitrobenzoylbenzoësäure*, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$, bildet glänzende Nadeln vom Schmelzp. 255° und ist leicht löslich in heiſsem Weingeist, Aether-Weingeist, Chloroform und Eisessig, wenig löslich in Wasser; das Natriumsalz krystallisirt in Blättchen. Das *Chlorür*, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.COCl$, bildet Krystalle vom Schmelzp. 124° (aus Schwefelkohlenstoff). *p-Amidobenzoylbenzoësäure*, $NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$, bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 211° und löst sich in heiſsem Wasser, in Alkohol und Aether-Alkohol; das Sulfat bildet weiſse Krystalle. *p-Nitrophenylphenylentolyldiketon*, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO.C_7H_7$, krystallisirt aus Eisessig in weiſsen Schüppchen, aus Benzol in Drusen, schmilzt bei 236° und ist in Alkohol und Chloroform schwer löslich. *p-Nitrobenzoylbenzoylbenzoësäure*, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO.C_6H_4.COOH$, krystallisirt aus Eisessig in weiſsen Blättchen vom Schmelzp. 306 bis 308° und ist in Alkohol schwer löslich. — 3. *m-Nitrophenylxylylketone*, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)_2$, von H. Falkenberg. Diese Ketone wurden durch Einwirkung des Chlorürs der m-Nitrobenzoësäure auf die drei Xylole bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff erhalten. *m-Nitrophenyl-m-xylylketon* bildet rhombisch-hemiëdrische Krystalle vom Schmelzp. 64° und ist in den gewöhnlichen Solventien leicht löslich. Das *Trinitroderivat*, $C_{15}H_{11}(NO_2)_3O$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, aus Benzol in gelben Krusten vom Schmelzp. 138 bis 139°. *m-Amidophenyl-m-xylylketon*, $NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)_2$, scheidet sich aus Alkohol in bräunlichen Krystallen vom Schmelzp. 118° ab und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich, in Wasser unlöslich. Das Chlorhydrat bildet Nadeln, das Sulfat weiſse Krystalldrusen. *m-Nitrophenylxylylketonsulfonsäure*, $C_{15}H_{13}O_6NS$, krystallisirt aus Wasser in langen, weiſsen Nadeln; das Baryumsalz, $(+ 2 H_2O)$, bildet weiſse, mikroskopische Tafeln. *Oxyazophenylxylylketon*,

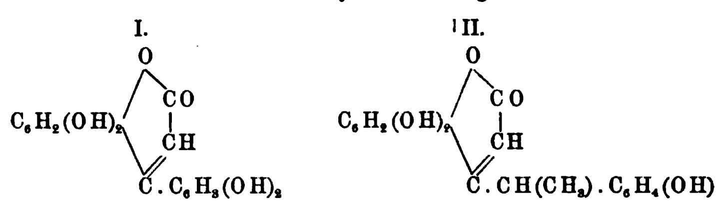
$(CH_3)_2C_6H_3.CO.C_6H_4.N.O.N.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)_2$, wird aus Ligroin in rothen Krystallen erhalten und ist in Chloroform und Benzol leicht, weniger in Aether, Aceton und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin löslich. *Ketoxim des m-Nitrophenyl-m-xylylketons*, $NO_2.C_6H_4.C(NOH).C_6H_3(CH_3)_2$, bildet weifse Krystalle vom Schmelzp. 131 bis 149° und ist leicht löslich in Aether, Chloroform und Aceton, weniger in Alkohol und Benzol. *m-Nitrobenzoyl-m-toluylsäure*, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).CO_2H$, wird durch Oxydation des Nitrophenylxylylketons mit Chromsäure erhalten in zwei Isomeren vom Schmelzp. 173° und 152 bis 153°, welche durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol getrennt werden. Beide Säuren sind unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff, ziemlich löslich in Aether, Benzol und kaltem Alkohol, leicht löslich in heifsem Alkohol, Aceton und Eisessig. *Derivate der Säure vom Schmelzp. 173°*. Das Baryumsalz bildet gelbe Nadeln, das Silbersalz weifse, mikroskopische Prismen; das *Chlorür* ist ölig, das *Amid*, $C_{15}H_{12}O_4N_2$, bildet gelblichbraune Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzp. 226°. *m-Nitrophenyl-o-xylylketon* krystallisirt aus Alkohol in gelben, rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 100°, die sich in den neutralen Lösungsmitteln leicht lösen. *m-Amidophenyl-o-xylylketon*, $NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)_2$, bildet ein in Alkohol und Aether leicht lösliches Harz; das Sulfat bildet röthliche Drusen, das Chlorhydrat krystallisirt in weifsen Nadeln. *m-Nitrobenzoyl-o-toluylsäure* bildet kleine, gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 191°; das Baryumsalz krystallisirt in gelblichen Nadeln, das Silbersalz in weifsen, warzenförmigen Krystallen. *m-Nitrophenyl-p-xylylketon* krystallisirt aus Alkohol in bräunlichgelben, rhombischen Nadeln vom Schmelzp. 97 bis 98°. *m-Amidophenyl-p-xylylketon* wurde nur harzig erhalten. Das Sulfat bildet röthliche, in Wasser leicht lösliche Krystalldrusen, das Chlorhydrat gelbliche Nadeln. *m-Nitrophenyl-p-toluylsäure*, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).COOH$, krystallisirt aus Eisessig in glänzenden, bräunlichen Nadeln vom Schmelzp. 189°; das Baryumsalz bildet gelbe, in Wasser schwer lösliche Krystalle, das Silbersalz weifse, leicht zerfallende Drusen. *Min.*

G. Ciamician und P. Silber. Ueber die Constitution des Maclurins und Phloretins [1]. — Dem Maclurin und Phloretin hatten die Verfasser früher [2] folgende Formeln zugeschrieben:

$(HO)_3C_6H_2.CO.C_6H_3(OH)_2$ Maclurin, $(HO)_3C_6H_2.CO.CH(CH_3).C_6H_4(OH)$ Phloretin.

[1] Ber. 28, 1393—1398; Gazz. chim. ital. 25, II, 322—330. — [2] Ber. 27, 1627; JB. f. 1894, S. 1837.

Die von v. Kostanecki[1]) beobachtete Bildung eines Pentabenzoylderivates bestätigt die Auffassung des Maclurins als (2,4,6-; 3′4′)-Pentaoxybenzophenon. Das von den Verfassern erhaltene Condensationsproduct mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wäre demnach die *Tetraacetylverbindung* des entsprechenden *Tetraoxyphenylcumarins* (Formel I.). Das von H. Abbot Michael[2]) beschriebene Acetylderivat des Phloretins vom Schmelzp. 94° ist nicht Triacetyl-, sondern *Tetraacetylphloretin*. Dem von den Verfassern beschriebenen Cumarinderivat kommt demnach die Formel II. zu und die Triacetylverbindung des letzteren bildet



sich aus dem Tetraacetylphloretin durch H_2O-Abspaltung: $C_{15}H_{10}O_5(C_2H_3O)_4 = H_2O + C_{17}H_{11}O_5(C_2H_3O)_3$. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Kalihydrat auf Phloretin in methylalkoholischer Lösung bildet sich ein *Trimethylphloretin*, $C_{18}H_{20}O_5 = C_6H_2O_3(CH_3)_3.CO.CH(CH_3).C_6H_4.OH$, das aus Alkohol in gelblichen Blättchen vom Schmelzp. 152° krystallisirt. Bei der weiteren Methylirung dieser Verbindung entsteht deren *Methyläther*, $C_6H_2O_3(CH_3)_3.CO.CH(CH_3).C_6H_4(OCH_3)$, welcher aus Petroleumäther in gelben Blättchen vom Schmelzp. 58° erhalten wird und beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure wieder den Aether vom Schmelzp. 152° liefert. *Min.*

Charles Samuel Bedford und Arthur George Perkin. Einige Derivate von Maclurin[3]). — Vor einigen Jahren hatten Verfasser die Beobachtung gemacht, dafs, wenn man wässerige Auszüge von altem Gelbholz (Morus tinctoria) mit Diazobenzolsulfat oder analogen Stoffen behandelt, man neue Farbstoffe erhält, die unter dem Namen „Fustin“ in den Handel kommen. Die Hauptbestandtheile von altem Gelbholz sind bekanntlich Morin und Maclurin; beide sind Farbstoffe, doch eignet sich nur letzterer zu obiger Umsetzung. *Benzolazomaclurin*, $C_{25}H_{18}O_6N_4 = C_{13}H_8O_6(N:N.C_6H_5)_2$, wird erhalten, wenn man eine schwach alkalische, wässerige Maclurinlösung zu einer Diazobenzolsulfatlösung (2 Mol.)

---

[1]) Ber. 27, 1994 u. 2000; JB. f. 1894, S. 1644 u. 1649. — [2]) Ber. 27, 2686; JB. f. 1894, S. 1838. — [3]) Chem. Soc. J. 67, 933—936.

giebt. Es bildet aus Nitrobenzol eine lachsrothe Masse von haarähnlichen Nadeln. *o-Toluolazomaclurin*, $C_{27}H_{22}O_6N_4$. In analoger Weise dargestellt, gleicht der vorigen Verbindung. Aehnlich krystallisirt auch das *p-Toluolazomaclurin*, $C_{27}H_{22}O_6N_4$, während *p-Nitrobenzolazomaclurin*, $C_{25}H_{16}N_6O_{10}$, aus einem Gemisch von Nitrobenzol und Essigsäure in schwammigen Massen von sehr kleinen Nadeln erhalten wird. Läfst man auf Maclurin, das in verdünntem Alkali gelöst ist, eine Lösung von Diazobenzol-p-sulfonsäure einwirken, so erhält man eine Säure, deren Natriumsalz, $C_{13}H_8O_6(N:N.C_6H_4.SO_3Na)_2$, orangerothe Krystalle bildet. Maclurin giebt auch Farbstoffe mit Diazoxylolen, Tetrazodiphenyl und verwandten Körpern. Nach König und Kostanecki entspricht das Maclurin der Formel $C_6H_3(OH)_2CO.C_6H_2(OH)_3$ und giebt bei der Reduction oder Digestion mit starkem Alkali Phloroglucin und Protocatechusäure. Da Protocatechusäure sich nicht mit Diazobenzol verbindet, während mit Phloroglucin sich das Benzolazophloroglucin bildet, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs im Benzolazomaclurin beide Diazobenzolmoleküle mit dem Phloroglucinkern verbunden sind, gemäfs der Formel I:

```
                      OH
                     /\
I.   C6H3(OH)2CO|  |N:NC6H5
               OH\  /OH
                   \/
          C6H5.N:N
```

Auch Catechin giebt, wie Etti gefunden hat, mit Diazobenzol eine Verbindung, und analog verhält sich das Cyanomaclurin. Auf diesem Wege erhält man auch Verbindungen mit einigen Tanninsubstanzen. Quercetin, Fisetin und Morin, die alle als Zersetzungsproduct mit Alkali Phloroglucin geben, liefern mit Diazobenzolsulfat braune, werthlose Farbstoffe. Zum Schlufs werden die färbenden Eigenschaften des Benzolazomaclurins und seiner Derivate besprochen. *Tr.*

Ludwig Gattermann. Ueber gefärbte aromatische Thioketone[1]). — Bei Einwirkung von Thiophosgen auf Phenoläther entstehen aromatische Thioketone, deren Eigenschaften in verschiedenen Richtungen von Interesse sind. *Thiophosgen und Anisol.* 10 g Anisol und 5 g Thiophosgen wurden unter Kühlung mit Wasser mit 10 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und nach drei bis vier Stunden vorsichtig in Eiswasser gegossen, wobei das dunkel gefärbte, metallisch schillernde, ölige Reactions-

---

[1]) Ber. 28, 2869—2877.

gemisch fest wurde. Aus Alkohol wird das Thioketon in langen, dunkelblauen Nadeln erhalten, die bei 115° schmelzen und sich in allen Lösungsmitteln mit intensiv blauvioletter Farbe lösen. Da die Färbung durch noch so häufiges Umkrystallisiren nicht verschwindet, andererseits auf ganz verschiedenem Wege hergestellte Thioketone ebenfalls gefärbt sind, so mufs die CS-Gruppe zu den chromophoren gerechnet werden. Aus der Ueberführbarkeit in das bekannte *p-p-Dimethoxybenzophenon*, Schmelzp. 144° (durch Erhitzen mit alkoholischem Kali), und der durch Erwärmen mit Hydroxylamin vor sich gehenden Umwandlung in das entsprechende, bei 133° schmelzende Oxim ergiebt sich für das Thioketon die Constitution: $CS(C_6H_4.OCH_3)_2$. Derivate des Thioketons konnten nicht erhalten werden, da in Folge der lockeren Bindung des Schwefelatoms bei allen Reactionen der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt wird, wodurch der Farbcharakter verloren geht. — Aus *Thiophosgen und Phenetol* wird in der gleichen Weise ein Thioketon erhalten, dessen Lösungen ebenfalls intensiv violett gefärbt sind und das aus Alkohol in himmelblauen Blättern vom Schmelzp. 118 bis 119° krystallisirt. Aus der Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalinlösung ergiebt sich die monomolekulare Formel: $CS(C_6H_4.OC_2H_5)_2$. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht das bekannte, bei 131° schmelzende *p-p-Diäthoxybenzophenon*. — *Thiophosgen und n-Propylphenyläther* geben das in blauen Blättern krystallisirende, bei 105 bis 106° schmelzende Thioketon von der Formel $CS(C_6H_4.OC_3H_7)_2$. Alkoholisches Kali liefert den *n-Propylester* des *p-p-Dioxybenzophenons* (Schmelzp. 127°), Hydroxylamin das entsprechende, bei 113° schmelzende Oxim. — *Thiophosgen und o-Kresoläthyläther* führen zu einem Thioketon, das aus Alkohol in langen, olivgrünen Nadeln, aus Ligroin in derben, stahlblauen Säulen vom Schmelzp. 117 bis 118° krystallisirt. Aus *o-Kresolmethyläther* wurde kein reines Thioketon erhalten. Der Schwefelgehalt war zu niedrig, desgleichen bei dem aus *Thiophosgen und o-Chloranisol* hergestellten Thioketon, das moosgrüne Nadeln vorstellt, die bei 178 bis 179° schmelzen. Das entsprechende farblose Sauerstoffketon schmilzt bei 183 bis 184°. — Aehnliche Eigenschaften haben auch die aus *Thiophosgen und o-Chlorphenetol bezw. o-Bromanisol* gebildeten Thio- und Sauerstoffketone. — Das in den Thioketonen locker gebundene Schwefelatom läfst sich durch Erhitzen mit Metallen herausnehmen. Die zweiwerthigen Ketonreste treten dann zu Derivaten des *Tetraphenyläthylens* zusammen. 1 Thl. Thioketon wird mit 4 Thln. Kupferpulver innig verrieben und in einem Kolben unter

Einleiten trockener Kohlensäure eine viertel bis eine halbe Stunde im Oelbade auf 200 bis 220° erhitzt. Aus dem Reactionsgemisch wird das Aethylenderivat durch Auskochen mit Chloroform gewonnen und aus Eisessig umkrystallisirt. *Tetramethoxytetraphenyläthylen*: farblose Nadeln mit schwach bläulicher Fluorescenz, bei 181 bis 182° schmelzend. Die Lösung in Eisessig wird mit wenig Bleisuperoxyd intensiv blau. Der blaue Körper ist nicht rein erhalten worden, dagegen ein farbloses Oxydationsproduct, das als Aethylenoxydderivat aufzufassen ist und bei 188 bis 189° schmilzt. Die gleiche Farbreaction zeigt das *Tetraäthoxytetraphenyläthylen*, welches aus Eisessig in langen, intensiv grün fluorescirenden Nadeln vom Schmelzp. 120 bis 121° krystallisirt. Durch Natrium wird es in alkoholischer Lösung schwierig zu dem entsprechenden Aethanderivat (Schmelzp. 163 bis 164°) reducirt. Ebenfalls Blaufärbung bei der Oxydation zeigt der Propylester des Tetraoxytetraphenyläthylens, grün fluorescirende Nadeln vom Schmelzp. 139 bis 140°. — Das *Aethylenderivat* aus dem *Thioketon des o-Kresolmethyläthers* schmilzt bei 195°, die entsprechende Verbindung des *Aethyläthers* bei 214°. Beide zeigen die Farbenerscheinungen bei der Oxydation. — Auch die *halogensubstituirten Thioketone* liefern Aethylenderivate, diese zeigen aber die Farbenerscheinung bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd nicht. — Die Aethylenverbindung aus dem Thioderivat von Michler's Keton schmilzt zwischen 310 bis 315°, hat stark basische Eigenschaften und giebt mit Bleisuperoxyd eine schmutziggrüne, unbeständige Färbung. — Bei Einwirkung von *Thiophosgen* auf *Benzol* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde ein blaues Oel erhalten, das ein Gemisch des Sauerstoffketons mit dem Thioketon war; die Darstellung des reinen *Thiobenzophenons* gelang nicht. Auch auf anderem Wege wurde das Thiobenzophenon nur bis 50 Proc. des Reactionsproductes erhalten. *Frw.*

R. J. Knoll und Paul Cohn. Ueber o-Bromphenylnaphtylketon[1]). — Das *o-Bromphenylnaphtylketon*, $C_6H_4Br.CO.C_{10}H_7$, wird durch Behandeln einer Mischung von o-Brombenzoylchlorid und Naphtalin mit frisch bereitetem Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung erhalten und krystallisirt aus Alkohol in farblosen, monoklinen Prismen vom Schmelzp. 89°. Axenverhältnifs: $a:b:c = 2{,}714:1:2{,}267$. Das Keton ist in Alkohol und Petroläther schwer, in Aether leicht löslich und liefert beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine *Sulfosäure*, welche aus Wasser

[1]) Monatsh. Chem. 16, 207—210.

in Nadeln vom Schmelzp. 143° krystallisirt. Das *Oxim* bildet Krystalle vom Schmelzp. 154 bis 156°. *Min.*

E. Nölting in Mülhausen i. E. Verfahren zur Darstellung von trisubstituirten Diamidophenylnaphtylketonen. D. R.-P. Nr. 79390 vom 22. Mai 1894 [1]). — In dem Verfahren des Patentes Nr. 41751 werden die dort benutzten tertiären aromatischen Amine durch secundäre aromatische Amine, welche eine Naphtylgruppe enthalten, ersetzt. Läfst man diese auf die Chloride einwirken, welche als Zwischenproducte bei der Behandlung von mono- oder disubstituirten Dialkylbenzamiden entstehen, so greift das Chlorid in den Naphtalinkern ein und man erhält nach der Zerlegung des intermediär gebildeten Auramins durch Alkalien oder Säuren trisubstituirte Diamidophenylnaphtylketone. Beschrieben werden das *Dimethyl-p-tolyldiamidophenylnaphtylketon* aus p-Tolyl-α-naphtylamin und das *Dimethylphenyldiamidophenylnaphtylketon* aus Phenylnaphtylamin; ersteres schmilzt bei 219°, letzteres bei 201 bis 202°. *Min.*

G. Gurgenjanz und St. v. Kostanecki. Ueber ein neues Reductionsproduct des Xanthons [2]). — Löst man Xanthon in Eisessig, fügt Zinkstaub und von Zeit zu Zeit einige Tropfen Salzsäure hinzu, so scheidet sich schon nach kurzem Kochen eine in Eisessig sehr schwer lösliche Verbindung ab, welcher die Constitution eines Tetraphenyläthylendioxyds,

$$C_6H_4{<}^{O}_{C}{>}C_6H_4$$
$$\cdot\cdot$$
$$C_6H_4{<}^{C}_{O}{>}C_6H_4,$$

zukommt. Der neue Körper, welchen die Verfasser *Dixanthylen* nennen, krystallisirt aus Benzol-Alkohol in fast weifsen, langen Nadeln vom Schmelzp. 315°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich oder sehr schwer löslich und nur in siedendem Benzol und in Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure kann er in Xanthon zurückverwandelt werden. Er sublimirt in langen, gelblichen Nadeln und liefert ein ziegelrothes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Bromadditionsproduct. — *4.5.4'.5'-Tetramethyldixanthylen*, $C_{30}H_{24}O_2$, entsteht in analoger Weise aus 4.5-Dimethylxanthon, krystallisirt aus Xylol in gelblichen Säulen und sublimirt in langen, gelben Nadeln, die bei 360° noch nicht schmelzen. — *2.7.2'.7'-Tetramethyldixanthylen*, $C_{30}H_{24}O_2$, krystallisirt aus Xylol-Alkohol in fast

[1]) Patentbl. 16, 190. — [2]) Ber. 28, 2310—2311.

weifsen Nadeln vom Schmelzp. 275 bis 277° und löst sich in heifsem Xylol mit grünlichblauer Fluorescenz. *Min.*

St. v. Kostanecki und J. Tambor. Ueber einen weiteren synthetischen Versuch in der Gentisinreihe [1]). — Für das Gentisin sind die Constitutionsformeln I und II möglich [2]):

I. (O; 4, 3 OCH_3; 5, 6; HO 7, 8; 2, 1; CO OH) II. (O; OH; CH_3O; CO OH)

Verfasser versuchten die Frage nach der wahren Formel des Gentisins auf synthetischem Wege zu lösen. Durch Paarung der Hydrochinonmonomethyläthercarbonsäure von der Constitution $OH:COOH:OCH_3 = 1:2:4$ mit Phloroglucin wäre die Bildung des 1, 3, 7-Trioxyxanthon-7-methyläthers (Formel II) zu erwarten, dessen Vergleich mit dem natürlichen Gentisin die Entscheidung zwischen den beiden Formeln I und II liefern konnte. Der Versuch ergab aber ein zweideutiges Resultat. Die bereits bekannte *Hydrochinonmonomethyläthercarbonsäure* (m-Methoxysalicylsäure), $C_6H_3(OH)(COOH)(OCH_3)$, läfst sich leicht darstellen, wenn man Hydrochinoncarbonsäure (1 Mol.) mit 2 Mol. Alkali und etwas mehr als 2 Mol. Methyljodid am Rückflufskühler auf dem Wasserbade erhitzt; sie krystallisirt aus Benzol in langen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 150° und giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Die in analoger Weise dargestellte *Hydrochinonmonoäthyläthercarbonsäure*, $C_9H_{10}O_4$, krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 164°. — Bei der Destillation der Hydrochinonmonomethyläthercarbonsäure mit Phloroglucin und Essigsäureanhydrid entstehen drei Producte, welche durch verdünnte Natronlauge getrennt werden. Der in Alkali unlösliche Theil stellt das Natriumsalz des schon bekannten 1, 3, 7-Trioxyxanthon-3, 7-dimethyläthers (Gentisinmonomethyläthers), $C_{15}H_{12}O_5$, vom Schmelzp. 167° dar. Aus der alkalischen Lösung wurden Gentisin und 1, 3, 7-Trioxyxanthon isolirt. Bei der Destillation wird offenbar entweder aus der Hydrochinonmonomethyläthercarbonsäure oder wahrscheinlicher aus dem gebildeten 1, 3, 7-Trioxyxanthonmonomethyläther Methylalkohol abgespalten, der bei der hohen Temperatur auf ein zweites Molekül des Aethers methylirend einwirkt. Die Anwesenheit des Gentisins in dem Reactionsproducte aus Hydrochinonmonomethyl-

[1]) Monatsh. Chem. 16, 919—925. — [2]) Vgl. JB. f. 1894, S. 1650.

äthercarbonsäure und Phloroglucin wurde also mit Sicherheit nachgewiesen. Es ist aber nicht bewiesen, dafs das Gentisin wirklich nach der Gleichung:

OH, CH_3O, COOH + HO, OH, OH $- 2H_2O =$ O, OH, CH_3O, CO, OH

entstanden ist. Man kann nämlich wohl annehmen, das Gentisin sei in Folge der Methylirung des 1, 3, 7-Trioxyxanthons als secundäres Product aufgetreten, wärend das nach der obigen Gleichung entstandene Product Isogentisin sei und durch weitere Methylirung in den 1, 3, 7-Trioxyxanthon-3, 7-dimethyläther übergegangen sei. *Min.*

J. J. Sudborough. Notiz über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Desoxybenzoin [1]). — Als Verfasser Desoxybenzoin mit verschiedenen Halogenverbindungen bei Anwesenheit von Natriumäthylat erhitzte, wurde immer in Folge der Einwirkung von Natriumäthylat auf Desoxybenzoin etwas Stilben, $C_6H_5CH:CH.C_6H_5$, gebildet. Verfasser hat nun das Keton mehrere Stunden mit Natriumäthylat im Rohr auf 170° erhitzt und erhielt neben 40 bis 50 Proc. Stilben noch *Hydroxydibenzyl*, $C_{14}H_{14}O = C_6H_5CH(OH).CH_2.C_6H_5$, vom Schmelzp. 63°. Letzteres ist bereits früher von Limpricht und Schwanert durch Reduction des Desoxybenzoins mit Natriumamalgam dargestellt worden. Hydroxydibenzyl ist das erste Reductionsproduct bei obigem Procefs und wird unter Wasserabspaltung weiter in Stilben übergeführt. *Tr.*

Th. Curtius und A. Blumer. Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoin und Desoxybenzoin [2]). — Durch Erwärmen von Benzoin (40 g) mit Hydrazinhydrat (11,5 g) auf dem Wasserbade bildet sich *Benzoinhydrazin*, $C_6H_5.CH(OH).C(N.NH_2).C_6H_5$, welches aus Alkohol oder Aether in langen, farblosen, derben Prismen vom Schmelzp. 75° krystallisirt. Es löst sich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; in heifsem Wasser ist es fast, in kaltem Wasser, Natronlauge und Ammoniak ganz unlöslich. Es reducirt beim Erhitzen Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Durch Mineralsäuren tritt selbst in der Kälte sofort Zerfall in Benzoin und Hydrazinsalz

---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 604—605 und Chem. News 71, 240. — [2]) J. pr. Chem. [2] 52, 117—137.

ein; durch kochendes Wasser wird die Verbindung ebenfalls zersetzt. Durch Erhitzen von Benzoinhydrazin für sich, durch Behandeln mit ätherischer Salzsäure oder mit kochendem Alkohol erhält man neben Salmiak drei Körper: eine schön krystallisirende, gelbe Substanz vom Schmelzp. 202°, welche als *Bisbenzoylphenylazimethylen*, $C_6H_5 . CO . C(C_6H_5) : N . N : C(C_6H_5) . CO . C_6H_5$, erkannt wurde, einen farblosen, aus Alkohol in Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzp. 246°, welchem wahrscheinlich die Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5.C\!=\!=\!=\!=\!C.C_6H_5 \\ \cdot \qquad\qquad \cdot \\ C_6H_5.C:N.N:C.C_6H_5 \end{array}$$

zukommt, und eine ebenfalls farblose Verbindung, $C_{28}H_{23}N_3$, vom Schmelzp. 261°. Durch gelindes Erwärmen von Benzoinhydrazin mit Essigsäureanhydrid entsteht ein *Acetylderivat*, $C_6H_5.CH(OH).C(C_6H_5):N.NH.CO.CH_3$, welches aus absolutem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 132° krystallisirt. Mit Natrium in alkoholischer Lösung bildet das Benzoinhydrazin zwei Verbindungen: *Einfach-Natriumbenzoinhydrazin*, $C_6H_5.CH(OH).C(C_6H_5):N.NHNa$(?), gelbrothes, krystallinisches Pulver, unlöslich in Aether, schwer löslich in heifsem Alkohol, und *Dinatriumbenzoinhydrazin*, $C_6H_5.CH(ONa).C(C_6H_5):N.NHNa$(?), gelbes, krystallinisches Pulver, leicht löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — Nur schwierig gelingt zuweilen die Condensation des Benzoinhydrazins mit Aldehyden und Ketonen, welche durch Schütteln der Componenten in wässeriger Suspension oder durch directe Vereinigung und Stehenlassen in der Kälte ausgeführt wird; namentlich schwer krystallisirbar sind die Condensationsproducte mit Ketonen. Es gelang nicht, mit Acetophenon und Aceton ein analysenreines Product darzustellen. *Benzalbenzoinazin*, $C_6H_5.CH(OH).C(C_6H_5):N.N:CH.C_6H_5$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen, perlmutterglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 133°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. *o-Nitrobenzalbenzoinazin*, $C_{21}H_{17}O_3N_3$ (weifse Nadeln aus Alkohol), schmilzt bei 195°, *m-Nitrobenzalbenzoinazin*, $C_{21}H_{17}O_3N_3$ (glänzende, gelbe Nadeln), bei 192°, *Cuminylbenzoinazin*, $C_{24}H_{24}ON_2$ (gelbliche, perlmutterglänzende Blättchen), bei 117°. Diese Condensationsproducte spalten beim Kochen mit Säuren den Aldehyd ab und das frei werdende Benzoinhydrazin geht sofort in Benzoin und Hydrazinsalz über. — Die Darstellung des *Benzoinketazins*, $C_6H_5.CH(OH).C(C_6H_5):N.N:C(C_6H_5).CH(OH).C_6H_5$, ist nur einmal aus Benzoinhydrazin

und Benzoin gelungen, bei allen anderen Darstellungen traten statt dieser Verbindung die drei oben erwähnten, hochschmelzenden, stickstoffhaltigen Substanzen auf. Benzoinketazin schmilzt bei 157°, spaltet sich beim Kochen mit Säuren in Hydrazinsalz und Benzoin, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. — *Bisbenzoylphenylazimethylen*, $C_{28}H_{20}O_2N_2$ (s. o.), wird am besten durch zweistündiges Erhitzen von Benzoinhydrazin auf 180° dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 202°, löst sich in Eisessig, in Aether und sehr leicht in Chloroform; in Salzsäure, Natronlauge und in Wasser ist es unlöslich. Durch Einwirkung von Mineralsäuren zerfällt der Körper in Benzil und Hydrazinsalz, mit Hydrazinhydrat im Rohr bei 130° liefert es das von Curtius und Thun[1]) dargestellte Diphenylhydrazimethylen,

$$\begin{array}{c} C_6H_5.C\text{———}C.C_6H_5 \\ HN\text{—}NH \quad HN\text{—}NH, \end{array}$$

welches durch seine Zerlegung mit Quecksilberoxyd in Stickstoff, Wasser und Tolan identificirt wurde. Durch Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung wird das Bisbenzoylphenylazimethylen in Desoxybenzoin und Ammoniak übergeführt. — *Benzylphenylmethylenhydrazin*, $C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5):N.NH_2$, bildet sich, wenn man Desoxybenzoin (5 g) mit Hydrazinhydrat (1,3 g) und ein paar Tropfen absolutem Alkohol im Rohr auf 140° erhitzt, und wird aus verdünntem Alkohol in langen, weifsen Spiefsen vom Schmelzp. 62° erhalten. Es ist unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Natronlauge und Ammoniak. Es destillirt unzersetzt, reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung beim Erwärmen und condensirt sich leicht mit Aldehyden und Ketonen. Beim Behandeln mit Jodtinctur geht es unter Hydrazinabspaltung in *Bisbenzylphenylazimethylen (Benzylphenylketazin)*, $C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5):N.N:C(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$, über, welches aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 164° krystallisirt, in Aether und Chloroform leicht löslich, in Wasser unlöslich ist.

Min.

Guido Goldschmiedt und Franz Schranzhofer. Ueber die Hydrazone des Fluorenons und seiner Substitutionsproducte [I. Mittheilung[2])]. — Fluorenon liefert beim Erwärmen mit

[1]) J. pr. Chem. [2] 44, 183; JB. f. 1891, S. 1259 ff. — [2]) Monatsh. Chem. 16, 807—827.

Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung am Wasserbade ein *Hydrazon*, $C_{19}H_{14}N_2$, welches aus Alkohol in glänzenden, langen Prismen vom Schmelzp. 151 bis 151,5° krystallisirt. — Chlor wirkt auf in Chloroform gelöstes Fluorenon nicht ein. Bei Gegenwart von Jod entsteht ein Gemisch von Monochlor- und Dichlorfluorenon, welche durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden. *Monochlorfluorenon*, $C_{13}H_7OCl$, entsteht als Nebenproduct, krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzp. 115° und liefert ein *Hydrazon*, $C_{13}H_7Cl:N_2HC_6H_5$, welches in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 139 bis 141° krystallisirt. *β-Dichlorfluorenon*, $C_{13}H_6Cl_2O$, krystallisirt in langen, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzp. 188 bis 189°; das *Hydrazon*, $C_{13}H_6Cl_2:N_2HC_6H_5$, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 185 bis 186°. — Durch Behandeln von Diphenylenketon mit etwas mehr als 2 Mol. Brom erhält man das bereits von Holm[1]) dargestellte *β-Dibromfluorenon*, $C_{13}H_6OBr_2$, vom Schmelzp. 198 bis 199°; das Hydrazon, $C_{19}H_{12}N_2Br_2$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 190°. Der durch Oxydation von Dibromfluoren mit Chromsäure entstehende Körper vom Schmelzp. 142 bis 143°, das sogenannte *α*-Dibromfluorenon von Holm, entspricht der Formel $C_{13}H_6OBr_2 + 2C_{13}H_6Br_2$ und ist wahrscheinlich eine Molekularverbindung von Dibromfluoren mit einem Dibromfluorenon; durch häufiges Umkrystallisiren des bei 143 bis 144° schmelzenden Präparates erhält man *β*-Dibromfluorenon vom Schmelzp. 197°. — Claus und Erler[2]), welche Monobrom- und Dibromdiphensäure dargestellt haben, haben augenscheinlich die Lösungen der Barytsalze dieser Säuren verwechselt. Durch Zersetzen des in Wasser leicht löslichen Barytsalzes wird nicht Dibromdiphensäure, wie Claus und Erler angeben, sondern Monobromdiphensäure abgeschieden. Bei der Destillation der Dibromdiphensäure mit Aetzkalk nach den Angaben von Claus und Erler erhielten die Verfasser als Hauptproduct *β*-Dibromfluorenon. Bei der Darstellung der bromirten Diphensäuren erhält man in nicht unbeträchtlicher Menge *δ-Dibromfluorenon*, $C_{13}H_6OBr_2$, welches hellgelbe, wollige Nadeln vom Schmelzp. 262° bildet und ein *Hydrazon*, $C_{19}H_{12}N_2Br_2$, vom Schmelzp. 252° unter Zersetzung liefert. — Das *Mononitrofluorenon* von Schulz[3]), $C_{13}H_7O_3N$, liefert ein *Hydrazon*, welches in Nädelchen krystallisirt und bei 210 bis 214° unter Gasentwickelung schmilzt. Das

---

[1]) Ber. 16, 1081; JB. f. 1883, S. 576. — [2]) Ber. 19, 3149; JB. f. 1886, S. 1512 ff. — [3]) Ann. Chem. 203, 103; JB. f. 1880, S. 463 ff.

auch von Schulz dargestellte *α-Dinitrofluorenon*, $C_{13}H_6O_5N_2$, liefert ein *Hydrazon*, $C_{19}H_{12}O_4N_4$, welches aus Eisessig in langen, rothen Nadeln, aus Alkohol in Nadeln oder Blättchen krystallisirt und bei 257 bis 258° unter Zersetzung schmilzt. Bei der Nitrirung von Fluorenon mit kalter, rauchender Salpetersäure entsteht neben dem α-Dinitrofluorenon eine neue Dinitroverbindung, welche Verfasser als *β-Dinitrofluorenon*, $C_{13}H_6O_5N_2$, bezeichnen. Dieses Nitroketon stellt gelbe Nadeln dar, schmilzt bei 220°, ist in Alkohol schwer, doch leichter als die α-Verbindung löslich und liefert ein *Hydrazon*, $C_{19}H_{12}O_4N_4$, welches in kupferrothen Nadeln krystallisirt und bei 227 bis 228° unter Zersetzung schmilzt. *Min.*

W. Staedel. Ueber Oxydiphenylenketone und Oxydiphenylcarbonsäuren [1]. — Aus den symmetrischen Diamidobenzophenonen, welche eine NH_2-Gruppe in o-Stellung zum Carbonyl enthalten, erhält man, wie Verfasser früher [2] nachgewiesen hat, beim Diazotiren und Zersetzung des Diazosalzes durch heifses Wasser, neben Dioxybenzophenonen, phenolartige Körper, die sich als *Oxydiphenylenketone* erwiesen haben. Das gelbe Oxydiphenylenketon vom Schmelzp. 115° aus s-Di-o-diamidobenzophenon liefert mit schmelzendem Kali *o-Phenylsalicylsäure*, $C_{13}H_{10}O_3$, die aus Wasser in Nadeln oder Säulchen vom Schmelzp. 159° krystallisirt. Die Säure löst sich leicht in Chloroform und giebt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Sie erleidet leicht innere Condensation und wird durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte wieder in Oxydiphenylenketon übergeführt. Aus Phenylbenzoësäure erhält man in analoger Weise Diphenylenketon. — Das neben s-o-m-Dioxybenzophenon aus s-o-m-Diamidobenzophenon entstehende Product giebt mit schmelzendem Kali eine farblose Säure, vermuthlich *o-Phenyl-m-oxybenzoësäure*. Die beiden Oxydiphenylenketone zeigen einen, wenn auch schwachen, Farbstoffcharakter. Das Diphenylenketon selbst ist kein Farbstoff, enthält aber die chromophore Gruppe

$$\begin{array}{c} .C\text{——}C. \\ \cdot \quad\ \ \cdot \\ .C.CO.C. \end{array}$$

Min.

Maurice Delacre. Ueber das Triphenyläthanon und das Triphenyläthanolon [3]. — Das *Triphenyläthanon*, $C_{20}H_{16}O = CH(C_6H_5)_2COC_6H_5$, erhielt Verfasser, indem er Trichlor-

[1] Ber. 28, 111—113. — [2] Ann. Chem. 283, 149; JB. f. 1894, S. 1639 ff. — [3] Bull. soc. chim. [3] 13, 857—862.

acetylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung erhitzte. Nach dem Abdestilliren des Benzols destillirt man im Vacuum und erhält hierbei ein krystallinisches Product, das aus Essigäther weifse Nadeln vom Schmelzp. 135° und vom Siedep. 270 bis 280° bei 40 mm liefert. Das Triphenyläthanon reagirt mit Hydroxylamin, ferner ist das H-Atom leicht durch Alkalimetalle ersetzbar. Das *Triphenyläthanolon*, $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH).CO.C_6H_5$, erhält man, wenn man auf die essigsaure Lösung des Triphenyläthanons Brom einwirken läfst und dann erwärmt. Der Procefs vollzieht sich gemäfs der Gleichung $(C_6H_5)_2.CBr.COC_6H_5 + H_2O = (C_6H_5)_2C(OH)COC_6H_5 + HBr$. Das Reactionsproduct bildet seideglänzende Büschel vom Schmelzp. 84°, giebt ein krystallinisches Acetat vom Schmelzp. 145 bis 146° und ein bei 153,5° schmelzendes Oxim. *Triphenylbromäthanon*, $C_{20}H_{15}BrO = (C_6H_5)_2CBr.CO.C_6H_5$. Dasselbe entsteht leicht, wenn man zur Lösung des Triphenyläthanons in Schwefelkohlenstoff die berechnete Menge Brom giebt. Es bildet schöne Nadeln vom Schmelzp. 97°. Der Ersatz des Bromatomes durch einen Phenylrest gelang dem Verfasser nicht. *Tr.*

A. Haller und A. Guyot. Ueber das Diphenylanthron[1]). — Bei der Einwirkung von *Phtalylchlorid* auf Benzol und Aluminiumchlorid fand Verfasser neben *Diphenylphtalid* eine durch alkoholisches Kali nicht verseifbare Verbindung von der Zusammensetzung $C_{26}H_{18}O$. Es ist anzunehmen, dafs dieser Körper aus *Phtalyltetrachlorid* entstanden, welches in geringen Mengen in dem Phtalyldichlorid enthalten war. Das Tetrachlorid kommt in zwei Modificationen, einer symmetrischen und einer unsymmetrischen Form, vor. Die bei 88° schmelzende Form ist nach den Versuchen des Verfassers die unsymmetrische, da sich die Bildung der folgenden Verbindungen ohne Voraussetzung molekularer Umwandlungen nur unter Annahme der asymmetrischen Form des Tetrachlorids erklären läfst. Wird 1 Thl. Tetrachlorid mit 4 Thln. Benzol auf 40° erhitzt und langsam mit 3 Thln. Aluminiumchlorid versetzt, so entsteht in 40 Proc. Ausbeute *Diphenylanthron*, dessen Constitution Baeyer durch Synthese aus *Phenyloxanthranol* festgestellt hat. Bei anderen Mengenverhältnissen entstehen andere Verbindungen, wie Phenyloxanthranol und *Anthrachinon*. Das Diphenylanthron wird auch aus dem Chlorid des Phenyloxanthranols (aus Diphenylphtalid und Phosphorpentachlorid) oder aus

[1]) Compt. rend. 121, 102—106.

Dichloranthrachinon durch Kochen mit Aluminiumchlorid in Benzollösung erhalten. Das Diphenylanthron ist in siedendem Benzol und Eisessig leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 192°. *Frw.*

Maurice Delacre. Ueber die Synthese von Benzol aus Zinkäthyl und Acetophenon[1]. — Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetophenon entstehen unter geeigneten Bedingungen vier verschiedene *Dypnopinakoline*, welche durch Alkali in das *β-Dypnopinakolin* übergehen. Mit jenen ist eine Classe von Verbindungen isomer, von welchen Verfasser das *α-Isodypnopinakolin*, $C_{32}H_{26}O$, beschreibt. Dieses entsteht neben sehr wenig *β-Isodypnopinakolin*, wenn man 20 g *Dypnopinakon*, 200 g 96 proc. Alkohol und 2 g Kaliumhydroxyd 20 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Es stellt prächtige, farblose, durchsichtige Krystalle vom Schmelzp. 130 bis 131° dar. Hydroxylamin und Phenylhydrazin wirken nicht auf den Körper ein. Concentrirtes alkoholisches Kali reagirt in der gleichen Weise, nur viel leichter mit dem α-Isodypnopinakolin als mit den Dypnopinakolinen, wobei eine bei 94° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{25}H_{22}$ entsteht. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Lösung des α-Isodypnopinakolins in Essigsäure bildet sich unter geeigneten Bedingungen das bei 173,5 bis 174° schmelzende *β-Isooxydypnopinakolin*, $C_{32}H_{26}O$. Salzsäure spaltet beim Erhitzen im Rohr Wasser ab. Es entstehen zwei Isomere von der Zusammensetzung $C_{32}H_{24}$, die bei 172 bezw. 159 bis 160° schmelzen. Bei der trockenen Destillation wird neben wenig *Triphenylbenzol* ein Destillationsproduct gebildet, das gut krystallisirt und bei 163,5 bis 164° schmilzt. Alkoholisches Kali, Essigsäureanhydrid, Hydroxylamin und Salzsäure beim Erhitzen im Rohr sind ohne Einwirkung auf diesen Körper. *Frw.*

G. Cesàro. Krystallform des α-Isodypnopinakolins und des Destillationsproductes dieser Verbindung[2]. — Verfasser beschreibt eingehend die Krystallform des bei 131° schmelzenden *α-Isodypnopinakolins* und der bei der trockenen Destillation erhaltenen, bei 164° schmelzenden Verbindung. *Frw.*

---

[1]) Belg. acad. Bull. [3] 29, 849—873; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1260. — [2]) Belg. acad. Bull. [3] 29, 843—848.

Diketone.

Franz Feist. Ueber Diketohexamethylen aus Bernsteinsäure [1]). — *Diketohexamethylen* (1,4-Cyklohexandion),

$$\begin{matrix} CH_2.CO.CH_2 \\ \cdot \quad\quad \cdot \\ CH_2.CO.CH_2, \end{matrix}$$

bildet sich in einer Ausbeute von nur 0,4 bis 0,5 Proc. bei der trockenen Destillation des bernsteinsauren Kalkes. Es krystallisirt aus leicht siedendem Ligroin in langen, feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 78°, reducirt ammoniakalische Silberlösung sowie Fehling'sche Lösung in der Kälte, entfärbt sofort Soda-Permanganat, ist sehr leicht löslich in Wasser und daraus kaum durch Aether extrahirbar. Mit Phenylhydrazin giebt es eine dicke, weifse Fällung des Hydrazons, das sich beim Erwärmen in eine gelbe Modification umwandelt. Aus den übrigen Destillationsproducten des Calciumsuccinats wurden terpen- und indenartig riechende Körper und Phenole erhalten. Die Benzoylverbindung der Phenole waren theils flüssig, theils krystallisirt (Schmelzp. 88 bis 90°, Siedep. über 300°). *Min.*

Eduard Braun. Ueber β-m-Tolyl-α-γ-diketohydrinden [2]). — Durch Erwärmen von m-Xylalphtalid mit Holzgeist und Natriummethylat am Rückflufskühler entsteht ein in rothen Nadeln krystallisirendes, sehr leicht lösliches Natriumsalz, aus welchem man mit Säuren das *m-Tolyldiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2CH.C_7H_7$, erhält. Das Diketon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen Blättern vom Schmelzp. 134 bis 135°, löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in den sonstigen Lösungsmitteln und in Alkalien mit rother Farbe. Das *Monohydrazon*, $C_{22}H_{18}ON_2$, krystallisirt aus absolutem Alkohol oder Eisessig in langen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 167 bis 168° und ist in Benzol und Toluol sehr leicht löslich. Das *Dioxim*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, bildet weifse Krystalle, schmilzt bei 222° unter Zersetzung und löst sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, schwerer in Benzol. — *Tolylbromdiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2CBrC_7H_7$, aus dem Diketon und Brom in Chloroformlösung, bildet tafelförmige, farblose Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzp. 88°. Das in analoger Weise erhaltene *Tolylchlordiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2.CCl.C_7H_7$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, rhomboëdrischen Tafeln vom Schmelzp. 92 bis 93°. —

[1]) Ber. 28, 738—741. — [2]) Daselbst, S. 1388—1393.

Tolyldiketohydrindenanilid, $C_6H_4(CO)_2.C(NHC_6H_5).C_7H_7$, aus obigen Halogenderivaten durch Kochen mit Anilin, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 171°. — *Tolylbenzoyldiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2.C(C_7H_7).CO.C_6H_5$, bildet sich aus Tolyldiketohydrinden durch Erhitzen mit Benzoylchlorid und krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in gelbrothen Nadeln vom Schmelzp. 112 bis 113°. Das auf gleichem Wege dargestellte *Phenylbenzoyldiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2C(C_6H_5).CO.C_6H_5$, bildet gelbe Prismen vom Schmelzp. 168°. — *Methyltolyldiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2C(CH_3).C_7H_7$, aus der Natriumverbindung des Diketons und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung, krystallisirt aus Methyl- oder Aethylalkohol in farblosen Tafeln vom Schmelzp. 97°. *Aethyltolyldiketohydrinden*, $C_{18}H_{16}O_2$, bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 63 bis 65°. — *Tolyldiketohydrindenessigsäureäthylester*, $C_6H_4(CO)_2C(C_7H_7).CH_2.CO_2C_2H_5$, aus der Natriumverbindung und Chloressigsäureäthylester in alkoholischer Lösung im Rohr bei 100° dargestellt, krystallisirt aus Methylalkohol in wasserhellen, quadratischen Tafeln vom Schmelzp. 116 bis 118°. — *Bistolyldiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2:C(C_7H_7).C(C_7H_7):(CO)_2C_6H_4$, aus dem Diketon und salpetriger Säure in alkoholischer Lösung, bildet weifse Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 203 bis 205°. — *Benzylphenyldiketohydrinden*, $C_{22}H_{16}O_2$, wird aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 105 bis 106° erhalten. — *Cyan-m-xylalphtalid*, $\underbrace{CO.C_6H_4.C}_{O}:C(CN)C_7H_7$, bildet sich durch Erhitzen gleicher Gewichtsmengen m-Tolylacetonitril, $CH_3.C_6H_4.CH_2.CN$, und Phtalsäureanhydrid mit ca. $^1/_{50}$ Thl. Natriumacetat über freier Flamme und krystallisirt aus Alkohol in citronengelben Nadeln vom Schmelzp. 144 bis 145°. Mit rauchender Salpetersäure entsteht ein *Dinitroproduct*, $C_{17}H_9O_6N_3$, welches aus Benzol in gelblichen Krystallen vom Schmelzp. 187 bis 188° anschiefst und sich sehr schwer in Alkohol und Ligroin, besser in Chloroform und Essigester löst. — Aus dem m-Tolylacetonitril erhält man durch Digestion mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr bei 100° das *m-Tolylthiacetamid*, $CH_3.C_6H_4.CH_2.CS.NH_2$, in Nadeln (aus heifsem Wasser) vom Schmelzp. 69°. *Min.*

Harry Ingle u. Harold H. Mann. Stereoisomere Osazone [1]). — Als Verfasser eine ätherische Lösung von Jod auf eine Mischung von Natriumäthylat und Benzalphenylhydrazon (in Aether) reagiren liefsen, erhielten sie zwei Verbindungen von der unitären

[1]) Chem. Soc. J. 67, 606—616 u. Chem. News 71, 279.

Formel $(C_{13}H_{11}N_2)_x$, von denen die eine in gröfserer Menge entsteht und bei 208° schmilzt, während die andere den Schmelzp. 186° besitzt. Letzterer Körper ist identisch mit der Substanz, die Pechmann sowohl als auch Minunni aus Benzalphenylhydrazon durch directe Oxydation mittelst Amylnitrit bezw. Quecksilberoxyd erhalten haben, und welche v. Pechmann als *Dibenzaldiphenylhydrotetrazon* bezeichnet hat. Das von den Verfassern isolirte krystallisirte Reactionsproduct liefs sich mittelst Essigäther trennen. Der hierin unlösliche Antheil, der aus Benzol in seideartigen Nadeln vom Schmelzp. 186° krystallisirt, führte zu der Formel $C_{26}H_{22}N_4$, er ist mit dem Phenylhydrotetrazon identisch. Der in Essigäther lösliche Antheil ist α-Benzilosazon. Als nun das Hydrotetrazon in Benzollösung mit alkoholischem Kali eine halbe Stunde erhitzt wurde, entstand ein Körper vom Schmelzp. 224 bis 225°, der alle Eigenschaften des β-Benzilosazons aufweist. *α-Benzilosazon*, $C_{26}H_{22}N_4$, bildet gelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol-Benzol), die unter Zersetzung bei 208° schmelzen. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin oder Aethylsuccinat oder Aethylmalonat oder durch Erhitzen mit Alkohol auf 200° geht diese α-Verbindung in *β-Benzilosazon* vom Schmelzp. 224 bis 225° über.

```
C6H5.C—————————————C.C6H5          C6H5C——C.C6H5
     ||             ||                   ||   ||
     N.NH.C6H5 C6H5NH.N           C6H5NH.N   N.NHC6H5
```

α-Benzilosazon 208°
Benzil-syn-osazon

β-Benzilosazon 225°
Benzil-anti-osazon.

Verfasser haben die Löslichkeit dieser beiden Osazone besimmt. Die α-Verbindung löst sich zu 1,65 Thln. in 100 Thln. Aceton, die β-Verbindung zu 2,4 Thln. Auch wurde das Verhalten der beiden Verbindungen gegen oxydirende Agentien geprüft, doch sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen. Die α-Verbindung giebt bei der Einwirkung von Schwefelsäure Benzil, Benzaldehyd und Triphenylosotriazol, die β-Verbindung hingegen nur Benzil. Als Benzalphenylhydrazon mit Amylnitrit nach v. Pechmann's Angaben oxydirt wurde, entstand neben dem schon erwähnten Dibenzaldiphenylhydrotetrazon (Schmelzp. 185 bis 186°) noch eine bei 202° schmelzende Substanz, isomer mit den Osazonen. Ihre Constitution ist noch nicht aufgeklärt. *Tr.*

Victor Kulisch. Zur Kenntnifs der Condensationsvorgänge zwischen o-Toluidin und α-Diketonen, sowie α-Ketonsäureestern[1]). —

[1]) Monatsh. Chem. 16, 351—357.

Durch Condensation von o-Toluidin mit Glyoxal erhielt der Verfasser früher[1]) Chinolin; es lag der Gedanke nahe, unter Benutzung von α-Diketonen oder α-Ketonsäureestern zu im Piridinkern substituirten Chinolinderivaten zu gelangen. — *Benzoylbenzylidentoluidin*, $CH_3.C_6H_4.N:C(C_6H_5).CO.C_6H_5$. Zur Darstellung dieser Verbindung werden 6 g Benzil mit 4 g o-Toluidin bis zum Sieden erhitzt und hierauf so viel Alkohol hinzugefügt, dafs sich das Benzil nicht mehr ausscheidet. Man läfst erkalten und fügt dann einige Tropfen wässeriger Kalilauge (1:10) hinzu. Das Condensationsproduct scheidet sich aus Aether in gelben, rhombischen Krystallen ($a:b:c = 0{,}45644:1:0{,}63358$) vom Schmelzp. 103 bis 104° aus, ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und wird durch verdünnte Säuren in Benzil und Toluidin gespalten. Es gelang nicht, den Körper durch nochmalige Wasserabspaltung zur Ringschliefsung zu bringen und zum Diphenylchinolin zu gelangen. Das *Oxim* des Benzoylbenzylidentoluidins, $C_{21}H_{18}ON_2$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 178 bis 180°. — *o-Oxychinaldin*, $C_{10}H_9ON$, entsteht durch Erhitzen von o-Toluidin und Brenztraubensäureäthylester in alkoholischer Lösung mit Chlorzink am Rückflufskühler und krystallisirt aus heifsem Alkohol in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 203 bis 205°. Die Base ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Chloroform und besitzt einen aromatischen Geruch, der an den des Thallins erinnert. Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9ON)_2H_2PtCl_6$, krystallisirt aus Alkohol in orangerothen Nadeln und schmilzt bei 225 bis 228° unter Zersetzung. Das Sulfat, $(C_{10}H_9ON)_2H_2SO_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 86 bis 87°. Das Pikrat bildet Nadeln vom Schmelzp. 95 bis 96°. ***Min.***

Francis R. Japp und W. B. Davidson. Einwirkung von 1,2-Diketonen auf primäre Amine von der allgemeinen Formel $R.CH_2NH_2$[2]). — Diese Arbeit umfafst die Einwirkung von Benzil auf Benzilamin bezw. Aethylamin, sowie von Phenanthrenchinon auf Methylamin bezw. Benzilamin. Die Versuchsergebnisse sind schon in einer vorläufigen Mittheilung sowie in einer zweiten Mittheilung von den Verfassern a. a. O. beschrieben, über welche bereits berichtet wurde[3]). *Tr.*

Francis R. Japp und W. B. Davidson. Condensation von

[1]) Monatsh. Chem. 15, 276; JB. f. 1894, S. 2070 f. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 32—47. — [3]) JB. f. 1894, S. 1668.

Benzil mit Malonsäureäthylester [1]. — Ueber diese Arbeit wurde bereits im Vorjahre aus anderer Quelle berichtet [2]. *Tr.*

Francis R. Japp und G. Druce Lander. Condensation von Benzil mit Acetessigsäureäthyläther [3]. — Ueber diese Arbeit findet sich das Referat im folgenden Jahresbericht [4]. *Min.*

Tri- und Tetraketone.

L. Claisen u. Th. Ewan. Ueber die Einwirkung des Oxaläthers auf Dibenzylketon [5]. — I. Durch Zusammenbringen von 2 Mol. Natriumäthylat mit der Mischung von Oxaläther (1 Mol.) und Dibenzylketon (1 Mol.) in alkoholischer Lösung, Neutralisiren nach 48 stündigem Stehen der Mischung in einem gut verstopften Kolben mit Essigsäure, Eingiefsen in Eiswasser und Zusetzen von verdünnter Schwefelsäure erhält man in fast quantitativer Ausbeute das *Oxalyldibenzylketon*, $C_{17}H_{12}O_3$, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Xylol gereinigt wird. Die Verbindung entsteht auch, wenn methylalkoholisches Natriummethylat mit Dibenzylketon und Methyloxalat zusammengebracht wird. Oxalyldibenzylketon bildet kurze, lockere Prismen oder Blättchen von schwefelgelber bis canariengelber Farbe. Im Wasser ist es selbst beim Kochen kaum löslich, und auch von den meisten organischen Lösungsmitteln wird es in der Kälte nur spärlich gelöst. In der Hitze löst es sich leicht in Alkohol, Eisessig und Xylol, mäfsig in Chloroform und Benzol, fast gar nicht in Ligroin; in Aceton ist es auch in der Kälte leicht löslich. Es schmilzt bei 192 bis 193°, erstarrt bei 194 bis 196° und schmilzt zum zweiten Male um 240°. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid gelbbraun bis dunkelbraun, mit mehr braungrün bis schwarzgrün gefärbt. Mit Kupferacetat entsteht ein gelbes Kupfersalz. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen rasch reducirt. Das Oxalyldibenzylketon ist eine starke Säure, löst sich leicht in wässerigen Alkalicarbonaten mit gelber Farbe; die Alkalisalze sind in Alkohol leicht löslich. Die Metallsalzfällungen sind gelb und wenig charakteristisch. Das Silbersalz, $C_{17}H_{11}O_3Ag$, ist ein gelber, pulveriger Niederschlag. Die gelbe Lösung der Alkalisalze

---

[1] Chem. Soc. J. 67, 132—139. — [2] Vgl. JB. f. 1894, S. 1667. — [3] Chem. News 72, 56—57. — [4] JB. f. 1896, S. 850. — [5] Ann. Chem. 284, 245—299; vgl. auch Ber. 27, 1353; JB. f. 1894, S. 1652.

färbt sich mit einem Tropfen von kaustischem Alkali braun bis braunviolett, auf Zusatz von mehr Alkali tritt reine Blauviolettfärbung ein, Essigsäure stellt die frühere Gelbfärbung wieder her. Durch Kochen des Ketons mit concentrirter Kalilauge findet Rückspaltung in Dibenzylketon und Oxalsäure statt. Die Spaltung zu Dibenzylketonoxalsäure wurde nicht erreicht. — Durch Behandeln des Oxalyldibenzylketons mit concentrirtem wässerigem Ammoniak erhält man ein *Ammoniakderivat*, $(C_{17}H_{12}O_2):NH$ oder $(C_{17}H_{11}O_2).NH_2$, welches aus siedendem Methylalkohol in schwach gelben, glänzenden, blutlaugensalzähnlichen Kryställchen (Täfelchen und kurzen Prismen) erhalten wird; es schmilzt bei 151 bis 152°, wird leicht von Chloroform, nur mäſsig von kaltem Methyl- und Aethylalkohol gelöst. Es scheint in zwei Modificationen zu existiren und geht durch Erhitzen auf 210° in ein *Isomeres* über, welches aus heiſsem Isobutylalkohol oder heiſsem Nitrobenzol in hellgelben Blättchen vom Schmelzp. 226 bis 227° krystallisirt. Das *Anilid des Oxalyldibenzylketons*, $(C_{17}H_{12}O_2):NC_6H_5$ oder $(C_{17}H_{11}O_2).NHC_6H_5$, aus dem Keton und Anilin in methylalkoholischer Lösung, krystallisirt aus absolutem Alkohol in canariengelben, kurzen Nädelchen vom Schmelzp. 175 bis 176°. Es ist schwer löslich (auch beim Kochen) in Aether und Alkohol, leicht löslich in Chloroform. Mit o-Toluylendiamin reagirt das Keton nach der Gleichung: $C_{17}H_{12}O_3 + C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2 = C_{24}H_{18}ON_2 + 2H_2O$. Der Körper $C_{24}H_{18}ON_2$ krystallisirt aus Nitrobenzol in hellorangegelben Täfelchen vom Schmelzp. 290 bis 291°, ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig schwer, in heiſsem Nitrobenzol und Benzoëäther ziemlich leicht löslich. Das *Phenylhydrazon des Oxalyldibenzylketons*, $(C_{17}H_{12}O_2):N.NH.C_6H_5$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in eigelben Blättchen oder kurzen, flachen Nädelchen vom Schmelzp. 181 bis 182°; schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, mäſsig in Chloroform; Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelbraungrün. Das Hydrazon besitzt saure Eigenschaften und wird von concentrirter Schwefelsäure blutroth gelöst. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxalyldibenzylketon entsteht die Verbindung $C_{17}H_{13}O_3N$, welche aus Aether-Ligroin in weiſsen, aus kurzen Prismen zusammengesetzten Warzen krystallisirt, bei 183 bis 184° unter Zersetzung schmilzt, durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung dunkelgrün gelöst wird und in Alkalicarbonaten auch in der Kälte leicht löslich ist; die Verbindung ist kein Oxim, sondern wahrscheinlich eine Cyandibenzylketoncarbonsäure. Das *Monoacetylderivat* des Oxalyldibenzylketons,

$(C_{17}H_{11}O_3).C_2H_3O$, entsteht durch Kochen des Ketons mit Essigsäureanhydrid, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmelzp. 103 bis 104°, ist leicht löslich in Benzol und heifsem Alkohol, weniger löslich in kaltem Alkohol und Aether, verhält sich wie eine Säure und bildet Alkalisalze, welche intensiv dunkelviolett gefärbt sind. Das Kaliumsalz, $(C_{17}H_{10}O_3K)C_2H_3O$, bildet kleine, glänzende Schüppchen und ist in Wasser leicht löslich. *Methylderivate des Oxalyldibenzylketons.* Das Monomethylderivat, $(C_{17}H_{11}O_3)CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das violette Dinatriumsalz des Ketons und Zersetzen des gebildeten Natriumsalzes des Aethers, $C_{17}H_{10}O_3(CH_3)Na$, durch verdünnte Schwefelsäure; durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin wird die Substanz in schwefelgelben Blättchen vom Schmelzp. 167° erhalten; sie ist leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Natriumcarbonatlösung. Das Silbersalz, $C_{18}H_{13}O_3Ag$, ist ein gelber Niederschlag. Beim Erwärmen mit Kalilauge zerfällt das Monomethylderivat in *Monomethyldibenzylketon*, $C_6H_5.CH(CH_3).CO.CH_2.C_6H_5$ (Oel vom Siedep. 320 bis 326°), und Oxalsäure. Das *Acetylderivat der Monomethylverbindung*, $C_{17}H_{10}O_3(CH_3)(C_2H_3O)$, krystallisirt aus heifsem Methylalkohol in kleinen, kurzen, schwefelgelben Prismen vom Schmelzp. 111 bis 112°. Ein *Isomeres* des vorigen Monomethylderivats (O-Monomethyläther), $C_{17}H_{11}O_3(CH_3)$, entsteht durch Einwirkung von Methyljodid auf das trockene Silbersalz des Oxalyldibenzylketons, krystallisirt aus Methylalkohol in kurzen, gelben Nädelchen vom Schmelzp. 94 bis 95°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, wird von Natriumcarbonatlösung beim Erwärmen mit intensiv violetter Farbe gelöst und zerfällt beim Kochen mit Alkali in Dibenzylketon und Oxalyldibenzylketon. Das *Dimethylderivat* des Oxalyldibenzylketons, $C_{17}H_{10}O_3(CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Monomethylverbindung und wird aus heifsem Methylalkohol in gelben, würfelförmigen Kryställchen vom Schmelzp. 79° erhalten. Derselbe Dimethyläther entsteht auch durch Behandeln des zweiten Monomethylderivats mit Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung; er liefert beim Kochen mit verdünnter Kalilauge unter Abspaltung einer Methylgruppe das Monomethylderivat vom Schmelzp. 166 bis 167°. — *Oxydation des Oxalyldibenzylketons.* Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in der Wärme erhält man Benzoësäure und Oxalsäure nach der Gleichung: $C_{17}H_{12}O_3 + H_2O + 6O = 2C_6H_5.COOH + CO_2 + C_2O_4H_2$. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Eiskühlung oder mit Quecksilberoxyd entsteht ein Körper $C_{17}H_{10}O_3$

oder $C_{34}H_{22}O_6$, welcher aus siedendem Aethylenbromid in gelben Täfelchen krystallisirt, bei 237 bis 239° unter Zersetzung schmilzt, in siedendem Wasser nur spurenweise, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und kaltem Eisessig wenig, in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Aus Aether krystallisirt die Verbindung $C_{17}H_{10}O_3 + (C_2H_5)_2O$ oder $C_{34}H_{22}O_6 + 2(C_2H_5)_2O$ in glänzenden Täfelchen. Die alkoholische Lösung des Körpers wird durch Eisenchlorid dunkelbraungrün gefärbt. Kupferacetat fällt ein gelbes Salz; beim Kochen mit Fehling'scher Lösung tritt keine Reduction ein (Unterschied von Oxalyldibenzylketon). Der Körper ist eine starke Säure und löst sich leicht in Alkalicarbonaten; das Natriumsalz, $C_{17}H_9O_3Na + 3H_2O$, bildet glänzende, gelbe Nädelchen; das Silbersalz ist ein voluminöser, gelber Niederschlag. II. *Isomeres des Oxalyldibenzylketons*, $C_{17}H_{12}O_3$. Die Umwandlung des Oxalyldibenzylketons in das Isomere durch Erhitzen über den Schmelzpunkt läfst sich sehr gut unter dem Lehmann'schen Krystallisationsmikroskop verfolgen. Zur Darstellung des neuen Körpers wird das Oxalyldibenzylketon auf 225 bis 230° erhitzt, bis die geschmolzene Verbindung wieder erstarrt ist, die pulverisirte Schmelze wird mit mäfsigen Mengen Alkohol zum Sieden erwärmt, bis eine Probe des Rückstandes von Natronlauge ohne Spur von Violettfärbung gelöst wird und den Schmelzp. ca. 240 bis 242° hat. Der Rückstand wird aus siedendem Alkohol oder siedendem Eisessig umkrystallisirt oder durch Ueberführen in das in gelben Nädelchen krystallisirende Kaliumsalz und Abscheiden durch verdünnte Schwefelsäure gereinigt. Der Körper krystallisirt in kleinen, lockeren, hellgelben oder graugelben, blinkenden Blättchen vom Schmelzp. 248 bis 249°. In siedendem Wasser ist er kaum und auch in den meisten organischen Lösungsmitteln nur spärlich löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. In Alkalicarbonaten löst sich der Körper schon in der Kälte mit gelber Farbe auf. Das Kaliumsalz, $C_{17}H_{11}O_3K + 4H_2O$, krystallisirt aus wenig Wasser in eigelben Nädelchen; das Natriumsalz ist völlig analog. Das Baryumsalz, $(C_{17}H_{11}O_3)_2Ba + 8H_2O$, krystallisirt aus siedendem Wasser in gelben Nadeln. Das Silbersalz ist ein dichter, eigelber Niederschlag. Der aus dem Silbersalz erhaltene Methyläther ist ein Oel. Das *Acetat*, $(C_{17}H_{11}O_3)C_2H_3O$, entsteht durch Erhitzen der Isoverbindung mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink zum Kochen und krystallisirt aus Methylalkohol in blafsgelben Nadeln vom Schmelzp. 137 bis 139°. Die Oxydation des *Isooxalyldibenzylketons* mit Kaliumpermanganat in

alkalischer Lösung unter Kühlung giebt Benzaldehyd, Benzoësäure, Oxalsäure und Benzoylameisensäure. Bei der Reduction des Kaliumsalzes mit Natriumamalgam erhält man ein *Dihydroderivat*, $C_{17}H_{14}O_3$, welches aus heifsem Eisessig in farblosen, derben Blättchen vom Schmelzp. 220 bis 221° krystallisirt; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, mäfsig löslich in heifsem; von Methyl- und Aethylalkohol wird es leicht, von Chloroform schwieriger von Aether und Ligroin sehr wenig gelöst. Das Hydroderivat ist eine einbasische Säure und isomer mit der von Spiegel aus der Pulvinsäure durch Reduction dargestellten Cornicularsäure. Beim Kochen des Isooxalyldibenzylketons mit Kalilauge entsteht nach der Gleichung $C_{17}H_{12}O_3 + 2H_2O = (C_6H_5.CH_2)_2.C(OH).COOH + CO_2$ die Dibenzylglycolsäure von Spiegel[1]). Die Spaltung durch Kochen mit Barytwasser giebt, aufser etwas Dibenzylketon, Phenylessigsäure, Phenylbrenztraubensäure, Dibenzylglycolsäure und eine zweibasische Säure, $C_{17}H_{16}O_5 + H_2O$, welche aus Essigäther-Ligroin in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 197 bis 198° erhalten wird und in heifsem Wasser ziemlich löslich ist. Aus dem vorstehenden Material leiten die Verfasser folgende Constitutionsformeln ab:

$C_6H_5.C{=}C(OH)$ $\quad\vert\quad\vert$ $\quad CO\quad\vert$ $\quad\vert\quad\vert$ $C_6H_5.CH.CO$ Oxalyldibenzylketon	$C_6H_5.C{=}C.(ONa)$ $\quad\vert\quad\vert$ $\quad CO\quad\vert$ $\quad\vert\quad\vert$ $C_6H_5.CH.CO$ Gelbes Mononatriumsalz	$C_6H_5.C{=}C(ONa)$ $\quad\vert\quad\vert$ $\quad CO\quad\vert$ $\quad\vert\quad\vert$ $C_6H_5.CNa.CO$ Violettes Dinatriumsalz
$C_6H_5.C{=}C(OC_2H_3O)$ $\quad\vert\quad\vert$ $\quad CO\quad\vert$ $\quad\vert\quad\vert$ $C_6H_5.CH.CO$ Acetat	$C_6H_5.C{=}C.(OC_2H_3O)$ $\quad\vert\quad\vert$ $\quad CO\quad\vert$ $\quad\vert\quad\vert$ $C_6H_5.CK.CO$ Violettes Kaliumsalz des Acetats	$C_6H_5.C{=}C.OCH_3$ $\quad\vert\quad\vert$ $\quad CO\quad\vert$ $\quad\vert\quad\vert$ $C_6H_5.CH.CO$ O-Monomethylderivat
$C_6H_5.C{=}C(OH)$ $\quad\vert\quad\vert$ $\quad CO\quad\vert$ $\quad\vert\quad\vert$ $C_6H_5.C{-}CO$ $\quad\vert$ $\quad CH_3$ C-Monomethylderivat	$C_6H_5.C{=}C.(OC_2H_3O)$ $\quad\vert\quad\vert$ $\quad CO\quad\vert$ $\quad\vert\quad\vert$ $C_6H_5.C{-}CO$ $\quad\vert$ $\quad CH_3$ Acetat des C-Monomethylderivats	$C_6H_5.C{=}C.OCH_3$ $\quad\vert\quad\vert$ $\quad CO\quad\vert$ $\quad\vert\quad\vert$ $C_6H_5.C{-}CO$ $\quad\vert$ $\quad CH_3$ Dimethylderivat.

Für die Ammoniakverbindung sind die Formeln I und II möglich. Entsprechendes gilt auch für das Anilin- und das Phenylhydrazin-

[1]) Ann. Chem. 219, 44; JB. f. 1883, S. 1233.

derivat. Für die o-Toluylendiaminverbindung ist die Chinoxalinformel III wahrscheinlich. Das Isooxalyldibenzylketon ist als das der Pulvinsäure (IV) zu Grunde liegende Lacton (V) zu betrachten und würde dementsprechend *Pulvinon* zu nennen sein.

I.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{=\!=}CNH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\;\; CO \quad\;\; | \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ C_6H_5.CH.CO \end{array}$$

II.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{=\!=}COH \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\;\; CO \quad\;\; | \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ C_6H_5.CH.C{=}NH \end{array}$$

III.

$$(C_{17}H_{12}O)\langle N, N \rangle C_6H_3.CH_3$$

IV.

$$\begin{array}{l} \qquad\quad OH \quad COOH \\ \qquad\quad\; | \qquad\; | \\ C_6H_5.C{=}C.C:C.C_6H_5 \\ \qquad\; | \qquad | \\ \qquad CO{-}O \end{array}$$

V.

$$\begin{array}{l} \qquad\quad OH \\ \qquad\quad\; | \\ C_6H_5.C{=}C.C:CH.C_6H_5 \\ \qquad\; | \qquad | \\ \qquad CO{-}O \end{array}$$

Dieser Zusammenhang zeigt sich auch in den völlig gleichartigen charakteristischen physiologischen Wirkungen des vulpinsauren Natriums und des Natriumsalzes des Isooxalyldibenzylketons; bei ersterem Körper sind dieselben bedeutend (etwa zehnmal) stärker. Nach der diesbezüglichen Prüfung durch Dr. Heinz, Jena, wirken beide Verbindungen reizend, die Muskulatur wird durch 1 proc. Lösung schnell steif, wachsartig verändert und unerregbar, das Blut wird unter Lösung der rothen Blutkörper lackfarben, das Hämoglobin wird zersetzt. Beide lähmen den centralen Nervenapparat, die Athmung und das Herz. *Min.*

Paul F. Schmidt. Reductionsproducte des Oxalyldiacetophenons[1]). — Die Reduction des *Oxalyldiacetophenons*, $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO.CH_2.CO.C_6H_5$, wurde in der Hoffnung unternommen, durch eine der Pinakonbildung analoge Vereinigung zweier Carbonylkohlenstoffatome, der zwischen den Phenylgruppen befindlichen sechsgliedrigen Kohlenstoffkette unter Ringschliefsung zu Hexamethylenderivaten zu gelangen. Das Keton wurde aus Acetophenon, Oxaläther und Natriumalkoholat dargestellt. Durch Reduction des Ketons mit Zinkstaub oder Natriumamalgam in Eisessiglösung in der Wärme entsteht ein amorphes Gemenge von hochmolekularen Condensationsproducten. Wird aber das Keton mit Salzsäure und Zinkstaub reducirt, so erhält man einen Körper $C_{18}H_{16}O_4$, der zur Reinigung zunächst aus wenig heifsem CS_2 umkrystallisirt, dann in Aether gelöst und durch Zusatz von Petroläther gefällt wird. Weifse, blättrige Krystalle vom Schmelzp. 79°. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid

---

[1]) Ber. 28, 1206—1212.

eine dunkelrothe Färbung und mit Kupferacetat eine Kupferverbindung $(C_{18}H_{15}O_4)_2Cu$, die blafsgrüne Nädelchen vom Schmelzp. 187° bildet. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf den Körper $C_{18}H_{16}O_4$ wurde ein *anhydrisches Dioxim*, $C_{18}H_{16}O_3N_2$, vom Schmelzp. 157 bis 158° erhalten. Beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig geht das Reductionsproduct in zwei isomere Körper $C_{18}H_{14}O_3$ vom Schmelzp. 142° und Schmelzp. 172 bis 173° über. Der Körper vom Schmelzp. 142° bildet weifse Krystalle und liefert mit Hydroxylamin ein Monoxim, $C_{18}H_{15}O_3N$ (weifse Nädelchen), vom Schmelzp. 185° unter Zersetzung. Die isomere Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen vom Schmelzp. 172 bis 173° und giebt ein *Monoxim*, $C_{18}H_{15}O_3N$, vom Schmelzp. 179 bis 180°. Beide Isomere geben keine Eisenchloridfärbung und keine Kupferverbindung. Der Körper vom Schmelzp. 142° liefert bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung einen Körper $C_{18}H_{14}O_2$, der aus Benzin vom Siedep. 110 bis 130° in Prismen vom Schmelzp. 119 bis 120° krystallisirt und mit Hydroxylamin ein Oxim $C_{18}H_{15}O_2N$ (Nadeln) vom Schmelzp. 192° unter Zersetzung giebt. Alle diese Reductionsproducte enthalten keine Doppelbindungen, da sie kein Brom addiren. Durch Reduction des Oxalyldiacetophenons mit Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung in der Wärme entsteht ein Körper $C_{18}H_{16}O_3$, der aus hochsiedendem Benzin in farblosen Prismen vom Schmelzp. 114 bis 115° krystallisirt, mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine dunkelrothe Färbung, mit Hydroxylamin ein *anhydrisches Dioxim*, $C_{18}H_{16}O_2N_2$, vom Schmelzp. 132°, mit Brom ein *Dibromid*, $C_{18}H_{16}O_3Br_2$ (gelbliche Prismen aus Alkohol), vom Schmelzp. 127° und bei der Oxydation mit Salpetersäure Benzoësäure liefert. Wahrscheinlich kommt dem Körper vom Schmelzp. 114 bis 115° die Formel $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.CO.CH:CH.C_6H_5$ zu. *Min.*

Chinone.

Th. Zinke. Ueber eine neue Reihe von chinonartigen Derivaten [1]. — Bei der Einwirkung von Chlor auf p-Toluidin entsteht als Endproduct das Ketochlorid I, welches durch Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure die Verbindung II liefert; aus letzterer erhält man durch Reduction das *Perchlorparakresol* III.

[1]) Ber. 28, 3121—3127.

I. II. III. IV.

Keine dieser drei Verbindungen kann aus p-Kresol erhalten werden; bei diesem Körper erreicht die Chlorirung mit der Bildung des Ketons $C_6H_2(CH_3)Cl_3O$ ihr Ende. Wahrscheinlich entstehen aus den Aminen Zwischenproducte (Imide), welche additionsfähiger sind wie die Ketochloride. Bei der Oxydation des Tetrachlorparakresols (III) mit Salpetersäure entsteht die Verbindung IV, welche alkalilöslich ist, mit Acetylchlorid ein Acetylderivat liefert und durch Reduction in das Tetrachlorkresol zurückverwandelt wird. Das Oxydationsproduct tauscht leicht ein Atom Chlor gegen OH oder gegen NHC_6H_5 aus; es entstehen dabei die Verbindungen V und VI. Bei der Reduction geht die Dioxyketoverbindung V in ein zweiwerthiges Phenol, $C_6Cl_3(CH_3)(OH)_2$, über, welches die beiden Hydroxylgruppen in Metastellung enthalten muſs, da es bei der Oxydation mit Salpetersäure kein o-Chinonderivat liefert, während die gechlorten Homologen des Brenzcatechins leicht in o-Chinonderivate übergeführt werden können. — Aus Tetrachlor-o- und -m-kresol erhält man bei analoger Behandlung das *Trichlor-p-toluchinon* VII. — Dem Dibrompseudocumolbrom von Auwers giebt der Verfasser die Formel VIII; die von Auwers dem Oxydibrompseudocumenol, $C_9H_{10}O_2Br_2$, gegebene Formel hält Verfasser für richtig.

V. VI. VII. VIII.

Bei der Oxydation des Dibrompseudocumenols mit Salpetersäure entsteht ein Körper vom Schmelzp. 161 bis 162°, welcher in Alkali unlöslich ist und *isomer*, nicht identisch mit der Oxyverbindung von Auwers ist. *Min.*

Siro Grimaldi. Einwirkung von Harnstoff auf Chinone[1]. — Ueber diese Arbeit wurde bereits im vorigen Jahre[2]) aus anderer Quelle berichtet. *Mio.*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 25, I, 78—79. — [2]) JB. f. 1894, S. 1715 f.

C. Loring Jackson und G. Oenslager. Ueber die Constitution des Phenochinons[1]). — Die Verfasser ertheilen dem Phenochinon und dem Chinhydron folgende Formeln:

HO OC$_6$H$_5$
H H
H H
C$_6$H$_5$O OH
Phenochinon

O OH
H H H H
H H H H
O OH
Chinhydron

Mit dieser Auffassung steht im Einklang die Thatsache, dafs sich 1 Mol. Chinon mit 1 Mol. eines zweiwerthigen Phenols, aber mit 2 Mol. eines einwerthigen Phenols vereinigt, ferner, dafs eine solche Vereinigung mit solchen Phenolen nicht eintritt, in denen das Hydroxyl in eine Alkoxylgruppe umgewandelt ist. Für obige Formeln spricht ferner die Thatsache, dafs die Verbindungen durch Säuren und Alkalien zersetzt werden; das Chinhydron wird sogar durch neutrale Lösungsmittel zersetzt. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinhydron liefert Diacetylhydrochinon und Chinon; das Dimethylhemiacetal wird genau in derselben Weise zersetzt, indem es mit Essigsäureanhydrid Methylacetat und Chinon liefert. Gegen die Auffassung des Phenochinons und Chinhydrons als Hemiacetale scheint ihre Farbe zu sprechen, da die bisher synthetisch dargestellten Hemiacetale alle weifs sind. In der Phenochinongruppe gehören aber die Radicale der aromatischen Reihe, in den Hemiacetalen der Fettreihe an. — Die Verfasser finden, dafs sich beim Vermischen von Chinon und Natriumphenolat in ätherischer Lösung ein tiefblauer Niederschlag von der Formel $C_6H_4O_2 . 2 C_6H_5ONa$ bildet. Auch aus Phenochinon und β-Naphtolnatrium in alkalischer Lösung erhält man ein blaues Salz $C_6H_4O_2 . 2 C_{10}H_7ONa$, welches durch Wasser zersetzt wird und sich bei ca. 100° entzündet. Diese Resultate beweisen, dafs das Phenochinon Salze bildet und dafs es Hydroxylgruppen enthält; es ist daher der oben gegebenen Formel gemäfs constituirt. *Min.*

Ch. Astre. Ueber gewisse Kaliumderivate des Chinons[2]). — Läfst man metallisches Kalium auf überschüssiges Chinon in ätherischer Lösung einige Zeit in der Wärme reagiren, so wird das Kaliummetall lebhaft unter Wasserstoffentwickelung angegriffen;

---

[1]) Ber. 28, 1614—1617. — [2]) Compt. rend. 121, 326—328.

das Alkalimetall umgiebt sich dabei mit einer dunkelgrünen Substanz, die eine Verbindung von 1 Mol. Aether mit 1 Mol. Chinhydronbikalium, $[(C_6H_3K.(OH).O]_2.C_4H_{10}O$, darstellt. Dieser Körper ist sehr wenig beständig, man mufs ihn deshalb im Vacuum, vor Luft geschützt, trocknen. Erhitzt man ihn auf 100°, so oxydirt er sich, indem er sich aufbläht und zum grofsen Theil verbrennt. Er entflammt in Berührung mit einem Tropfen Mineralsäure. Läfst man Kaliummetall auf Chinon in Benzol in der Wärme einwirken, so gelangt man zu einem gleichfalls sehr unbeständigen Körper, $C_6H_3K(O.OK.OK.O)C_6H_4$, der nach der Kaliumbestimmung ein Bikaliumchinhydron darstellt, in dessen einem Kerne ein Wasserstoff durch Kalium ersetzt ist. Wirkt Kalium auf Hydrochinon in ätherischer Lösung ein, so wird ein weifses, krystallinisches Product, $C_6H_4(OK)OH.C_6H_4(OH)_2$, gebildet, das an der Luft sehr veränderlich ist. *Tr.*

Ch. Astre. Einwirkung von Aetzkali und Kaliumäthylat auf Benzochinon[1]). — Fügt man zu einer sehr verdünnten Lösung von Chinon in Aether, die sich in einer Wasserstoffatmosphäre befindet, Kaliumäthylat, so erhält man sofort einen grünen, amorphen Niederschlag. Dieser ist unveränderlich in trockenem Sauerstoff und trockener Luft, an feuchter Luft wird er erst braungrün, dann dunkelbraun. Die Analyse dieses Körpers spricht für eine Verbindung, welche die Elemente von 1 Mol. Benzochinonmonokalium und 1 Mol. Alkohol enthält. Wird Chinon mit einer concentrirten Lösung von alkoholischem Kali behandelt, so tritt starke Wärmeentwickelung ein, die Mischung verpufft und das Chinon verkohlt. Fügt man hingegen eine concentrirte alkoholische Lösung von Aetzkali zu einer sehr verdünnten ätherischen Chinonlösung, die sich in einer Wasserstoffatmosphäre befindet, so bildet sich unmittelbar ein blauer, krystallinischer Niederschlag. Diese Verbindung entspricht der Formel $C_6H_3KO_2 + H_2O$. *Tr.*

Ch. Astre. Kaliumderivate des Benzochinonperoxydes[2]). — Fügt man eine Lösung von Benzochinon in absolutem Alkohol zu alkoholischer Kalilauge, die in geringem Ueberschufs angewandt ist, so erhitzt sich die Mischung und färbt sich dunkelbraun. Wird nunmehr die auf 70 bis 75° erwärmte Flüssigkeit einige Stunden mit Sauerstoffgas behandelt, so entsteht ein schwärzliches, krystallinisches, sehr hygroskopisches Product, eine *Bikaliumverbindung des Benzochinonperoxydes.* Dieselbe entspricht der Formel

---

[1]) Compt. rend. 121, 530—532. — [2]) Daselbst, S. 559—561.

$C_6K_2O_6$ und ist in Wasser sehr leicht löslich. Auch wenn die Alkalibase in grofsem Ueberschufs angewandt wird, bildet sich immer nur diese Verbindung. Eine *Monokaliumverbindung des Benzochinonperoxydes*, C_6HKO_6, kann man gewinnen, indem man zu der wässerigen Lösung der Bikaliumverbindung Alkohol fügt, oder wenn man Benzochinon nach und nach unter Umrühren in verdünnte, wässerige Kalilauge (1,5 Mol. KOH auf 1 Mol. Chinon) einträgt und dann in die auf 75 bis 80° erwärmte Flüssigkeit Sauerstoff einleitet. Nach dem Einleiten des Gases fügt man concentrirten Alkohol hinzu und erhält dann die Monokaliumverbindung als schwarze Fällung. Die Bikaliumverbindung des Benzochinonperoxydes entsteht auch, wenn man Hydrochinon in absolut alkoholischer Lösung bei Anwesenheit von alkoholischem Kali mit Sauerstoff behandelt. *Tr.*

Et. Barral. Constitution des Hexachlorphenols und des Chinons[1]). — Verfasser weist auf die engen Beziehungen hin, die zwischen α-Hexachlorphenol, Tetrachlorchinon und dem p-Dichlorid des Hexachlorbenzols bestehen. Hexachlorphenol und Tetrachlorchinon lassen sich ins p-Dichlorid des Hexachlorbenzols überführen. Andererseits erhält man Tetrachlorchinon durch Oxydation aus den beiden anderen Körpern.

I.	II.	III.	IV.
C=O	C=O	$C=Cl_2$	COCl
Cl C C Cl	C Cl C Cl	Cl C C . Cl	C Cl C Cl
Cl C C Cl	C Cl C Cl	Cl . C C Cl	C Cl C . Cl
C=O	$C=Cl_2$	$C=Cl_2$	C Cl
Tetrachlorchinon	Hexachlorphenol	p-Dichlorid vom Hexachlorbenzol	Hexachlorphenol (?)

Verfasser führt dann die einzelnen Gründe an, warum dem α-Hexachlorphenol die Formel II und nicht die Formel IV zukommt, nach welch letzterer dasselbe als ein Unterchlorigsäurederivat aufzufassen sein würde. Hinsichtlich der Constitution des Chinons entscheidet sich Verfasser für die sogenannte Fittig'sche Diketonformel und nicht für die Formel, bei der die beiden in p-Stellung befindlichen Sauerstoffatome unter sich gebunden sind. *Tr.*

W. J. Pope. Die Krystallformen der Natriumsalze der substituirten Anilsäuren[2]). — Es sind beschrieben die Krystallformen

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 423—427; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1681 f. — [2]) Zeitschr. Kryst. 24, 529—533; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 916.

des bromanilsauren, chloranilsauren und bromchloranilsauren Natriums und die des Doppelsalzes von chlor- und bromanilsaurem Natrium. *Frw.*

C. Loring Jackson und H. S. Grindley. Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Chloranil. Acetate, die sich von substituirten Chinonen ableiten [1]). — Im experimentellen Theile dieser Arbeit behandeln Verfasser zunächst die Einwirkung von Kaliumphenolat auf Chloranil. Fügt man Phenol, das mit der berechneten Menge Kalilauge gelöst ist, zu Chloranil, das in Wasser suspendirt ist, und erhitzt schliefslich 30 Minuten auf dem Dampfbade, so erhält man *Dichlordiphenoxychinon*, $C_{18}H_{10}Cl_2O_4 = C_6Cl_2(C_6H_5O)_2O_2$, als dunkelrothen Körper, der aus Benzol in schönen, rothen Nadeln vom Schmelzp. 243° krystallisirt. Mischt man dieses Dichlordiphenoxychinon mit Jodwasserstoffsäure und erhitzt einige Zeit auf dem Dampfbade, so resultirt *Dichlordiphenoxyhydrochinon*, $C_{18}H_{12}Cl_2O_4 = C_6Cl_2(C_6H_5O)_2(OH)_2$, welches aus verdünntem Alkohol in grofsen, farblosen Prismen oder in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 197 bis 198° erhalten wird. Wirkt Anilin in der Wärme auf Dichlordiphenoxychinon ein, so entsteht das bereits bekannte Dichlordianilidochinon, $C_6Cl_2(C_6H_5NH)_2O_2$, vom Schmelzp. 287 bis 290°. Ein Ersatz der beiden Chloratome, den Verfasser beabsichtigten, trat nicht ein. Als Dichlordiphenoxychinon, in wenig absolutem Alkohol suspendirt, mit Natriummalonsäureester, der in wenig absolutem Alkohol gelöst war, versetzt wurde, ergab sich eine dunkelblaue Fällung, die sich in Wasser mit blauer Farbe löste. Giebt man zu dieser Lösung Säure, so fällt ein gelber, krystallinischer Körper aus, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 132° schmilzt und den *Dichlorchinondimalonsäureester*, $C_{20}H_{22}Cl_2O_{10} = C_6Cl_2[CH(COOC_2H_5)_2]_2O_2$, darstellt. Durch Jodwasserstoffsäure geht er in den bei 159 bis 160° schmelzenden *Dichlorhydrochinondimalonsäureester* über, der von Stieglitz bereits auf anderem Wege dargestellt worden ist. Diese indirecte Methode ergiebt jedoch eine bessere Ausbeute. Der oben erwähnte blaue Körper ist das Natriumsalz des Dichlorchinondimalonsäureesters, $C_6Cl_2[CNa(COOC_2H_5)_2]_2O_2$. Wird Dichlorchinondimalonsäureester in absolut alkoholischer Lösung mit überschüssigem, trockenem Natriumcarbonat gekocht und dann das Filtrat rasch eingeengt, so erhält man weifse Krystalle von *Diäthoxychinondimalonsäureester*, $C_{24}H_{32}O_{12} = C_6(OC_2H_5)_2[CH(COOC_2H_5)_2]_2O_2$, vom Schmelzp. 115°. Als Verfasser Dichlordi-

[1]) Amer. Chem. J. 17, 579—607, 633—658.

phenoxychinon mit einer methylalkoholischen Lösung von etwas weniger als 4 Aequ. Natriummethylat mischten und dann gelinde auf dem Wasserbade erwärmten, setzte sich eine weifse, krystallinische Substanz ab, die, in Wasser gelöst, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine weifse, unlösliche Verbindung ergab. Zur Reinigung wurde letztere in Natronlauge gelöst und mittelst Säure wieder ausgefällt. Die so gewonnene Verbindung ist ein *Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetal*, $C_{10}H_{14}Cl_2O_6 = C_6Cl_2(OCH_3)_2(OH)_2(OCH_3)_2$, d. h. ein Dimethoxydichlorchinon, an welches 2 Mol. Methylalkohol angelagert sind. Giebt man einen Ueberschufs dieser Verbindung zu einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat, so geht das Natriumsalz, $C_6Cl_2(OCH_3)_2O_2(CH_3ONa)_2(CH_3OH)_2$, in Lösung und läfst sich hieraus durch Aether ausfällen. Dieses Salz enthält 2 Mol. Krystallalkohol und liefert beim Erhitzen auf 100° das Salz $C_6Cl_2(OCH_3)_2O_2(CH_3ONa)_2$. Das Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetal bildet sich auch neben Tetrachlorhydrochinon, wenn man Chloranil mit 5 bis 6 Aequ. Natriummethylat behandelt. Es bildet eine weifse, amorphe Masse, die schon beim Erhitzen in das rothe, von Kehrmann entdeckte Dichlordimethoxychinon übergeht. Aus Dichlordiphenoxychinon und Natriumäthylat erhält man das *Dichlordiäthoxychinondiäthylhemiacetal*, $C_{14}H_{22}Cl_2O_6 = C_6Cl_2(OC_2H_5)_2O_2(C_2H_5OH)_2$. Dasselbe bildet ebenfalls eine weifse, amorphe Substanz. Das *Dichlordimethoxychinondiäthylhemiacetal*, $C_{12}H_{18}Cl_2O_6 = C_6Cl_2(OCH_3)_2(OH)_2(OC_2H_5)_2$, wird durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Dichlordimethoxychinon als weifser, amorpher Körper erhalten. Behandelt man das Silbersalz des Dichlordiäthoxychinondiäthylhemiacetals mit Aethyljodid, so entsteht das *Dichlordiäthoxychinontetraäthylacetal*, $C_{18}H_{30}Cl_2O_6 = C_6Cl_2(OC_2H_5)_2(OC_2H_5)_4$, in geringer Ausbeute und bildet aus Ligroin weifse, rhombische Prismen vom Schmelzp. 101 bis 102°. Zwischen 260 und 275° sublimirt es und ist relativ beständig gegen Säuren. Läfst man auf das Natriumsalz von Diäthylhemiacetal Benzoylchlorid bei Anwesenheit von Alkohol einwirken, so entsteht bei Wasserbadwärme das *Dichlordiäthoxychinondibenzoyldiäthylacetal*, $C_{28}H_{30}Cl_2O_8 = C_6Cl_2(OC_2H_5)_2(OC_2H_5OCOC_6H_5)_2$. Dasselbe bildet aus Alkohol kurze, dicke Prismen vom Schmelzp. 170°. Aus dem Verhalten dieses Benzoylderivates gegen reducirende Agentien und Hydroxylamin, die ohne Einwirkung blieben, ist ersichtlich, dafs die Aethoxy- und Benzoylradicale an die beiden Carbonylgruppen des Chinons gebunden sind. Bei der Verseifung des Benzoylderivates entsteht ein Körper, der als *Oxyd des Dichlordiäthoxyhydrochinondibenzoates*,

$C_{24}H_{20}O_7Cl_2 = C_6Cl_2(OC_2H_5)_2O(OCOC_6H_5)_2$, zu betrachten ist. Das Oxyd krystallisirt in weifsen, sechsseitigen Prismen vom Schmelzp. 142° und giebt bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure einen krystallinischen Körper vom Schmelzp. 164°, der wahrscheinlich der Formel $C_6Cl_2OC_2H_5 . OH(OCOC_6H_5)_2$ entspricht. Aus dem Natriumsalz des Dichlordiäthoxyhydrochinons und Benzoylchlorid stellten Verfasser das *Dibenzoat des Dichlordiäthoxyhydrochinons*, $C_{24}H_{20}Cl_2O_6 = C_6Cl_2(OC_2H_5)_2(OCOC_6H_5)_2$, dar. Dasselbe krystallisirt aus Alkoholchloroformmischung in langen, weifsen Prismen vom Schmelzpunkt 215°. Aus dem Natriumsalz des Dichlordimethoxychinons und Benzoylchlorid entsteht das *Dichlordimethoxychinondibenzoyldimethylacetal*, $C_{24}H_{22}Cl_2O_8 = C_6Cl_2(OCH_3)_2(OCH_3)_2(OCOC_6H_5)_2$. Dasselbe bildet Krystalle vom Schmelzp. 193° und giebt bei der Verseifung mit Schwefelsäure das *Oxyd des Dichlordimethoxyhydrochinondibenzoates*, $C_{22}H_{16}Cl_2O_7 = C_6Cl_2(OCH_3)_2(OCOC_6H_5)_2O$, Prismen vom Schmelzp. 205 bis 206°. Der *Dichlordiäthoxychinondiäthylacetaldicarbonsäureester*, $C_{20}H_{30}Cl_2O_{10} = C_6Cl_2(OC_2H_5)_2(OC_2H_5)_2.(OCOOC_2H_5)_2$, bildet sich durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf das Natriumsalz des Dichlordiäthoxychinondiäthylhemiacetals und stellt Krystalle vom Schmelzp. 122 bis 123° dar. Aus Dichlordiphenoxychinon und Kaliumphenolat gewinnt man *Tetraphenoxychinon*, $C_{30}H_{20}O_6 = C_6(OC_6H_5)_4O_2$, welches aus Benzol in rothen Prismen vom Schmelzp. 229 bis 230° erhalten wird. Gegen Säuren ist der Körper beständig, während er mit Kalilauge verseift, die *Diphenoxyanilsäure*, $C_{18}H_{12}O_6 = C_6(OC_6H_5)_2(OH)_2O_2$, vom Schmelzp. 276° giebt. Reducirt man das Tetraphenoxychinon mit Zinkstaub und Eisessig, so gelangt man zu dem in dicken, rhombischen Tafeln (aus Alkohol) krystallisirenden *Tetraphenoxyhydrochinon*, $C_{30}H_{22}O_6 = C_6(OC_6H_5)_4(OH)_2$, das bei 219 bis 220° unter Zersetzung schmilzt. *Diäthoxydiphenoxychinon*, $C_{22}H_{20}O_6 = C_6(OC_2H_5)_2(OC_6H_5)_2O_2$, entsteht, wenn man Dichlordiphenoxychinon mit einer absolut alkoholischen Lösung von Natriumäthylat behandelt. Es schmilzt bei 128°. Durch Einwirkung einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat auf Tetraphenoxychinon resultirt das bei 171° schmelzende *Dimethoxydiphenoxychinon*, $C_{20}H_{16}O_6 = C_6(OCH_3)_2(OC_6H_5)_2O_2$. Aus Bromanil und Natriumphenylat gewinnt man *Dibromdiphenoxychinon*, $C_{18}H_{10}Br_2O_4$. Orangerothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp. 266 bis 267°. Mit Natriummethylat entsteht aus dem Bromderivat das *Dibromdimethoxychinondimethylhemiacetal*, $C_{10}H_{14}Br_2O_6$, welches eine weifse, amorphe, unlösliche Masse vom Schmelzp. 178 bis 188° darstellt. Behandelt man Trichlorchinon mit Kaliumphenolat, so erhält man

Monochlordiphenoxychinon, $C_{18}H_{11}ClO_4 = C_6HCl(OC_6H_5)_2O_2$, als orangerothe Krystalle vom Schmelzp. 169 bis 170°. Das Hemiacetal dieser Verbindung scheint nicht sehr beständig zu sein. Die Versuche, welche die Darstellung eines vom Chinon, $C_6H_4O_2$, sich ableitenden Hemiacetals bezweckten, sind noch nicht abgeschlossen. Natriumphenolat verbindet sich mit Phenochinon, doch sind diese Versuche noch unvollendet. *Tr.*

P. Friedlaender. Ueber Nitrochinon[1]). — Durch Zersetzen von m-Nitrodiazobenzolimid mit Schwefelsäure entsteht ein Nitroamidophenol von der Stellung $NH_2 : NO_2 : OH = 1 : 3 : 4$, welches bei sehr vorsichtiger Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bei 20 bis 25° in *Nitrochinon*, $C_6H_3O_4N$, übergeht. Nitrochinon wird aus Alkohol durch schnelles Abkühlen der warmen Lösung in goldgelben Kryställchen erhalten; es zersetzt sich bei ca. 206°, löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, sehr wenig mit gelber Farbe in heifsem, schwer in Aether, Ligroin und Benzol, leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform. Die Lösungen zersetzen sich in der Hitze unter Braunfärbung. Alkalien lösen mit braunvioletter Farbe. Durch Erwärmen mit Anilin und Alkohol entsteht *Dianilidonitrochinon*, $C_{18}H_{13}O_4N_3$, welches stahlblaue Nädelchen vom Schmelzp. 260° unter Zersetzung bildet. Verfasser gelang es ebenso wenig wie v. Richter, nach den Angaben Étard's Nitrobenzol durch Einwirkung von Chromylchlorid in Nitrochinon überzuführen. *Min.*

F. Kehrmann. Ueber raumisomere Ester von Chinondioximen[2]). — Erhitzt man fein gepulvertes Chinondioxim mit dem halben Gewicht entwässerten Natriumacetats und 3 Thln. Essigsäureanhydrid schnell bis zum Sieden und kühlt sofort ab, so erhält man zwei isomere Diacetylderivate, welche durch Ausziehen des Rohproductes mit kleinen Mengen siedendem Benzol getrennt werden. Das in Benzol leicht lösliche Isomere, $C_{10}H_{10}O_4N_2$, krystallisirt in langen, glänzenden, Krystallbenzol enthaltenden Nadeln, die an der Luft schnell verwittern. Schmelzp. 147°. Leicht löslich in Benzol, Toluol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und kalter verdünnter Lauge. Beim Erhitzen der Benzollösung zum Kochen oder beim Erhitzen des Körpers über den Schmelzpunkt findet Umwandlung in das schwer lösliche Isomere statt. Letzteres wird aus siedendem Toluol in Gestalt compacter, blätteriger

---

[1]) Ber. 28, 1386—1388. — [2]) Ber. 28, 340—343; vgl. auch JB. f. 1894, S. 1680 f.

Krystalle erhalten. Es schmilzt unter Zersetzung bei 190° und stellt die stabile Form dar, da es ausschliefslich erhalten wird, wenn man das Oxim mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zehn Minuten hindurch zum Sieden erhitzt. In Alkohol, Eisessig, Benzol und Toluol viel schwerer löslich als das Isomere. Beide Isomere liefern bei der Verseifung dasselbe Chinondioxim. Der Körper vom Schmelzp. 147° ist das Synderivat, derjenige vom Schmelzp. 190° das Antiderivat. *Min.*

J. Ville und Ch. Astre. Einwirkung von o-Amidobenzoësäure auf Benzochinon [1]). — Läfst man Benzochinon ($1^1/_2$ Mol.) auf o-Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung bei 50° reagiren, so erhält man *Chinon-di-o-amidobenzoësäure*, $C_{20}H_{14}N_2O_6 = C_6H_2O_2(NH.C_6H_4.COOH)_2$. Dieselbe entsteht gemäfs der Gleichung $2(NH_2.C_6H_4.COOH) + 3C_6H_4O_2 = C_6H_2O_2(NH.C_6H_4COOH)_2 + 2C_6H_4(OH)_2$ und bildet dünne, mikroskopische Blätter von rothbrauner Farbe, die unlöslich in Benzol und Ligroin, kaum löslich in Wasser, Aether, Chloroform, schwach löslich in Alkohol sind. Bei 325° wird sie weich, zersetzt sich dann, ohne zu schmelzen und verkohlt. Führt man obige Reaction anstatt in alkoholischer Lösung in Eisessiglösung aus, so entsteht neben der Chinon-di-o-amidobenzoësäure noch ein *schwarzes Product*, das gegen 100° erweicht und bei ca. 145° schmilzt. Dasselbe entspricht der Formel $C_{27}H_{19}N_3O_7 = C_6H_2O(N.C_6H_4COOH)(NH.C_6H_4COOH)_2$ und ist als ein Analogon des Dianilidobenzochinonanilides zu betrachten. *Tr.*

J. Ville und Ch. Astre. Ueber einige Derivate der Chinon-di-o-amidobenzoësäure [2]). — Verfasser haben die genannte Säure näher studirt. Das Kaliumderivat, $C_6H_2O_2(NH.C_6H_4COOK)_2 + 2H_2O$, erhält man durch Lösen der Säure in Kalilauge und Ausfällen mit Alkohol-Aethermischung in feinen Nadeln. Das *Benzoylchloridderivat*, $(NH.C_6H_4COOH)_2.C_6HCl(O.C_7H_5O)_2$, das durch Erhitzen der Säure mit Benzoylchlorid entsteht, bildet einen okergelben Körper. Suspendirt man die Säure in einer Mischung von 2 Thln. Eisessig und 1 Thl. Salpetersäure und giebt Natriumnitrit hinzu, so erhält man ein *Nitrosoderivat*, $(N.NO.C_6H_4COOH)_2C_6H_2O_2 + H_2O$, als dunkelrothen Körper. Reductionsmittel scheinen die Chinon-di-o-amidobenzoësäure in ein entsprechendes Hydrochinonderivat überzuführen, doch ist letzteres nicht zu fassen. Auf Grund der genannten Versuche

[1]) Compt. rend. 120, 684—687. — [2]) Daselbst, S. 878—880.

ertheilen die Verfasser der Chinon-di-o-amidobenzoësäure die Constitutionsformel:

$$\begin{array}{l} NH.C_6H_4.COOH \\ \cdot \\ C_6H_2O_2 \\ \cdot \\ NH.C_6H_4.COOH \end{array}$$

Tr.

K. Elbs und E. Brunnschweiler. Eine einfache Darstellungsweise des Trichlortoluchinons [1]). — 20 g o-Toluidin werden in einem etwa 3 Liter fassenden Kolben in der erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure gelöst, 700 ccm rohe, concentrirte Salzsäure zugegeben und im Verlauf einer Stunde mit 190 g trockenem, gepulvertem Natriumbichromat in kleinen Antheilen versetzt. Durch häufiges Umschütteln ist für gründliche Mischung zu sorgen und durch Kühlung mit Wasser ein Ansteigen der Temperatur über 30 bis 40° zu verhüten. Nach dem Eintragen des Bichromates bleibt das Gemisch zwei Stunden lang stehen, wird dann eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf mit einem Liter Wasser versetzt und an der Saugpumpe filtrirt. Die Masse enthält viel niedrig gechlorte Chinone, welche nach der Methode von Gräbe theilweise in Trichlortoluchinon verwandelt werden können. Zu diesem Zwecke wird die Masse mit wenig concentrirter Salzsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser versetzt, filtrirt, mit verdünnter Salzsäure nach Zusatz von einigen Gramm Bichromat nochmals eine viertel Stunde lang erwärmt, wieder filtrirt und ausgewaschen. Durch zweimaliges Decken mit Alkohol wird eine braune Substanz entfernt und das zurückbleibende schmutziggelbe Pulver aus siedendem Benzol umkrystallisirt. 20 g o-Toluidin liefern 16 bis 17 g Trichlortoluchinon. Auf analoge Weise läfst sich aus Anilin Chloranil gewinnen, jedoch ist die Darstellung aus p-Phenylendiamin vorzuziehen. *Min.*

H. P. Bayrac. Ueber das Indophenol des α-Methylparaäthylphenols und über ein neues Chinon, das p-Aethyltoluchinon [2]). — Das erwähnte Indophenol oder *p-Aethyltoluchinondimethylanilimid*, $C_{17}H_{20}N_2O = C_6H_2O(CH_3)(C_2H_5):N.C_6H_4.N(CH_3)_2$, bildet einen blauen Farbstoff und wurde mittelst des vom Verfasser an früherer Stelle [3]) schon beschriebenen Verfahrens dargestellt. Es bildet lange Nadeln von grüner Farbe, die bei 77° schmelzen. Aus

[1]) J. pr. Chem. [2] 52, 559—560. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 897—898. — [3]) Daselbst [3] 11, 1131; JB. f. 1894, S. 1678 ff.; vgl. auch ebenda, S. 1685.

diesem Indophenol hat Verfasser nach seiner früher schon beschriebenen allgemeinen Methode das *p-Aethyltoluchinon*, $C_9H_{10}O_2 = C_6H_2O_2CH_3 . C_2H_5$, isolirt. Dasselbe ist mit Wasserdampf flüchtig, bildet einen goldgelben Körper von sehr unangenehmem Geruch und dem Schmelzp. 55,3°. Es wird leicht durch schweflige Säure zu einem bei 165° schmelzenden Hydrochinon reducirt. *Tr.*

H. P. Bayrac. Ueber ein neues Chinon, „Isopropylbenzochinon". Constitution des m-Propylphenols von Jacobsen[1]). — Aus dem Indophenol des o-Isopropylphenols hat Verfasser nach der allgemeinen Methode das *Isopropylbenzochinon*, $C_9H_{10}O_2 = C_6H_3OOC_3H_7$, dargestellt. Dasselbe bildet gelbe Prismen vom Schmelzp. 28,4°, verflüssigt bleibt es lange überschmolzen. Es ist sehr flüchtig und leicht zersetzlich. Bei der Reduction entsteht das entsprechende Hydrochinon, $C_6H_3OH.OHC_3H_7$, welches lange, sehr harte Nadeln vom Schmelzp. 130 bis 131° bildet. Verfasser weist schliefslich noch durch entsprechende Versuche nach, dafs das sogenannte m-Propylphenol von Jacobsen das m-Isopropylphenol darstellt. *Tr.*

H. P. Bayrac. Ueber ein neues Chinon, das p-Cymochinon[2]). — Das Chinon wurde nach der allgemeinen Methode aus dem Indophenol des Phenols vom normalen p-Cymol bereitet. Die Ausbeute ist gut. Das Chinon bildet eine gelbrothe Flüssigkeit, die beim Abkühlen mit Chlormethyl schöne, goldgelbe Nadeln liefert, die bei 18° schmelzen. Das *Cymochinon* entspricht der Formel $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_2OOCH_3.C_3H_7$. Es ist sehr veränderlich an der Luft. Durch Natriumsulfit, das mit schwefliger Säure gesättigt ist, entsteht aus dem Chinon das entsprechende Hydrochinon, $C_6H_2OH.OH.CH_3.C_3H_7$. Letzteres bildet glänzende Platten vom Schmelzp. 138°. *Tr.*

L. Duparc und Pierre Stroesco. Ueber die Krystallformen des Thymochinons und einiger seiner Derivate[3]). — Die folgenden Verbindungen sind zum grofsen Theil von Kehrmann dargestellt worden. *Thymochinon*, $C_6H_2O_2.CH_3.C_3H_7$ (1:4), citronengelbe, trikline Krystalle aus Ligroin oder Alkohol. — *Thymochinonoxim*, $C_6H_2O_2.CH_3.NOH.C_3H_7$ (1:3:4), aus Thymochinon und Hydroxylamin erhalten. Die aus Alkohol krystallisirten Nadeln sind unmefsbar. — Das *Acetylderivat des Thymochinonoxims*, $C_6H_2O.CH_3.C_3H_7.NOCOCH_3$ (1:4:6), aus der vorhergehenden Ver-

---

1) Bull. soc. chim. [3] 13, 984—985. — 2) Daselbst, S. 979—980. — 3) Bull. Soc. franç. Minéral. 18, 126—141; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 1161—1162.

bindung durch Einwirkung von Acetylchlorid erhalten, stellt schön citronengelbe, monokline Krystalle dar. — Das *Benzoylderivat des Thymochinonoxims*, $C_6H_2O.CH_3.C_3H_7.NOCOC_6H_5$ (1:4:6), aus dem Oxim und Benzoylchlorür erhalten und aus einem Gemisch von Benzin und Ligroin krystallisirt, bildet trikline Krystalle. — *Jodthymochinon*, $C_6HO_2.CH_3.J.C_3H_7$ (1:2:4), monokline, rothe, durchsichtige Krystalle. — *Acetylderivat des Jodthymochinonoxims*, $C_6HO.CH_3.J.C_3H_7.NOCOCH_3$ (1:2:4:6), orangefarbene Krystalle aus Ligroin, die mit dem entsprechenden bromhaltigen Körper vollkommen übereinstimmen. — *Benzoylderivat des Jodthymochinons*, $C_6HO.CH_3.J.C_3H_7.NOCOC_6H_5$ (1:2:4:6), monokline, kleine, spiefsige, orangerothe Krystalle. — *Bromthymochinon*, $C_6HO_2.CH_3.Br.C_3H_7$ (1:2:4), krystallisirt aus Ligroin in triklinen Krystallen. — *Bromthymochinonoxim*, $C_6HO.NOH.Br.C_3H_7.CH_3$ (6:2:4:1), krystallisirt aus Alkohol in zweierlei Krystallen, welche dem monoklinen Systeme angehören und meist Zwillinge sind. — *Acetylderivat des Bromthymochinonoxims*, $C_6HO.CH_3.Br.C_3H_7.NOCOCH_3$ (1:2:4:6). Die aus Ligroin erhaltenen, gelben, rhombischen Krystalle bilden mit dem entsprechenden jodhaltigen Körper Mischlingskrystalle, welche 39,12 Proc. der bromirten und 60,88 Proc. der jodirten Verbindung enthalten. — *Benzoylderivat des Bromthymochinonoxims*, $C_6HO.CH_3.Br.C_3H_7.NOCOC_6H_5$ (1:2:4:6), aus einem Gemisch von Ligroin und Benzin citronengelbe, trikline Krystalle. — *Monoacetyldinitrotoluhydrochinon*, $C_6H.OH(NO_2)_2CH_3.O.CO.CH_3$, krystallisirt aus Chloroform in kleinen, gelben, monoklinen Krystallen. *Frw.*

E. Böhm. Ueber zwei verschiedene Formen des Diacetylthymochinondioxims[1]). — In der Absicht, die vier von Kehrmann[2]) vorausgesagten raumisomeren Modificationen von dem Dioxim des Thymochinons aufzusuchen, hat Verfasser die Diacetylderivate dieses Dioxims untersucht. Durch mäfsiges Erwärmen von Thymochinondioxim mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat und Umkrystallisiren des Rohproductes aus Ligroin erhält man das *Diacetylderivat*, $C_{14}H_{18}O_4N_2$, in zwei Formen, farblosen Nadeln und feinen, perlmutterartig glänzenden Blättchen, welche aber beide bei 110° schmelzen. Verfasser nimmt an, dafs die eine Modification sehr labiler Natur ist und sich beim Erwärmen in die andere umwandelt. Die Blättchen scheinen die stabilere Form zu sein, da sich dieselben beim Erwärmen einer mit den Nadeln bereiteten

---

[1]) Ber. 28, 1547—1549. — [2]) Ber. 27, 217; JB. f. 1894, S. 1680.

Lösung bilden. Durch Behandeln mit Jod in Ligroinlösung gehen die Nadeln in die Blättchen über. Durch Erwärmen auf 150° oder durch Behandeln mit Jod in alkoholischer Lösung wird das Diacetylderivat in das *Monoacetylthymochinondioxim*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$, übergeführt. Letzterer Körper wird aus Ligroin in feinen, seideglänzenden Kryställchen erhalten und löst sich in verdünnter Natronlauge unter Salzbildung. ***Min.***

Th. Zincke und P. Wiegand. Untersuchungen über *αα*-Diketotetrahydronaphtylenoxyd[1]). — Das von Zincke[2]) durch Einwirkung von Chlorkalk auf *α*-Naphtochinon erhaltene *αα-Diketotetrahydronaphtylenoxyd* (Formel I) zeichnet sich durch eine gewisse Reactionsfähigkeit aus. Es wird durch heifses Wasser in Isonaphtazarin, durch Alkali in Oxynaphtochinon verwandelt. Die Verfasser haben zunächst verschiedene primäre Amine auf das Diketonaphtylenoxyd (weifse Nadeln aus Alkohol, derbe Prismen aus Benzolbenzin, Schmelzp. 136°) einwirken lassen und folgende Verbindungen erhalten. *β-Anilidooxy-α-diketotetrahydronaphtalin* (Formel II) bildet goldglänzende Nadeln, ist in kaltem Alkohol und in Benzol schwer löslich, leichter in heifsem Alkohol, verliert leicht 2 Atome Wasserstoff und giebt *Anilidooxynaphtochinon* (Formel III), welches tiefblaue, glänzende Blätter oder Tafeln vom Schmelzp. 210° bildet und durch Brom in Tribromanilin und Isonaphtazarin gespalten wird.

I.: CO, CH, O, CH, CO

II.: CO, CH.OH, CH.NHC$_6$H$_5$, CO

III.: CO, C.OH, C.NHC$_6$H$_5$, CO

ββ-Naphtylamidooxy-α-diketotetrahydronaphtalin, $C_{30}H_{15}O_3N$, bildet goldglänzende Nadeln, ist in Benzol und Aether kaum löslich, in Alkohol schwer löslich. — *β-p-Toluidooxy-α-naphtochinon*, $C_{17}H_{13}O_3N$, bildet blaue, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 188°. — *β-o-Toluidooxy-α-naphtochinon*, $C_{17}H_{13}O_3N$, schmilzt bei 172°. — *β-α-Naphtylamidooxy-α-naphtochinon*, $C_{20}H_{13}O_3N$, krystallisirt in fast schwarzblauen Blättchen vom Schmelzp. 174°, ist in Alkohol und in Benzol schwer löslich und giebt ein Tetrabromderivat vom Schmelzp. 114°. — *β-β-Naphtylamidooxy-α-naphtochinon*, $C_{20}H_{13}O_3N$, bildet dunkelblaue Blättchen vom Schmelzp. 178°. — Bei der Ein-

[1]) Ann. Chem. 286, 58—89. — [2]) Ber. 25, 3599 und 3602; JB. f. 1892, S. 1640 ff.

wirkung von o-Phenylendiamin auf Diketonaphtylenoxyd entstehen gleichzeitig die Verbindungen IV, V und VI.

IV. $C=N-C_6H_4$, $CH.NH$, $CH.OH$, CO

V. $C=N.C_6H_4$, $C=N$, $C.OH$, $C.OH$

VI. $C=N-C_6H_4$, $C-N$, $C-N$, $C=N-C_6H_4$

Die *Verbindung IV* krystallisirt aus Alkohol in braunrothen Nadeln, aus Aceton in grünlich glänzenden Blättchen. Aether, Benzin und Benzol lösen die Verbindung nur wenig, Alkohol und Aceton dagegen ziemlich leicht; beim Erhitzen über 150°, beim Kochen mit Eisessig und beim Behandeln mit Natronlauge oder Schwefelsäure giebt sie den Körper V, bei der Oxydation mit Salpetersäure das Diketonaphtophenazin (s. u.). — *α-β-Dioxynaphtophenazin (α-β-Oxynaphteurhodol)* (Verbindung V) bildet ein tiefblaues, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 241°, ist in Eisessig, Aceton und Alkohol schwer löslich und giebt ein grünes Natriumsalz; bei der Reduction mit Zinkstaub entsteht α-β-Naphtophenazin vom Schmelzp. 142°. Das *Diacetylderivat* der Dioxyverbindung, $C_{20}H_{14}O_4N_2$, krystallisirt in weifsen, glänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 208°. — *Naphtodiphenazin*, $C_{22}H_{14}N_4$ (Körper VI), entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Naphtylenoxyd; leicht erhält man es aus dem α-β-Diketonaphtophenazin durch Kochen mit o-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung. Es krystallisirt aus Eisessig in feinen, weifsen Nadeln, schmilzt bei 275° noch nicht, ist in Eisessig und Benzol ziemlich löslich, weniger in Alkohol und Aether, unlöslich in Aceton; mit Mineralsäuren bildet es gelbe oder rothe Salze. — *α-β-Diketonaphtophenazin (Naphtophenazinchinon)*, $C_{16}H_8O_2N_2$ (Formel VII), bildet sich bei der Oxydation des Dioxynaphtophenazins mit Salpetersäure, krystallisirt aus Eisessig in goldgelben Nadeln, schmilzt bei 265° unter Zersetzung und geht durch Reduction mit Zinnchlorür in Dioxynaphtophenazin zurück. Mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht ein *Monoxim*, $C_{16}H_8ON_2(NOH)$, welches in gelblichgrünen Nadeln krystallisirt, bei 219° unter Zersetzung schmilzt und in Alkohol sehr schwer löslich ist. — Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diketonaphtylenoxyd vollzieht sich nach der Gleichung: $C_{10}H_6O_3 + N_2H_3C_6H_5 = C_{10}H_6O_2(N_2HC_6H_5) + H_2O$, also zwischen einer Carbonylgruppe und dem NH_2 des Hydrazins. Die entstehende Verbindung, welche Verfasser als *Benzolazo-β-naphtohydrochinon (1-Benzolazo-3,4-dioxynaphtalin)*, $C_{16}H_{12}O_2N_2$

(Formel VIII oder IX), bezeichnen, ist alkalilöslich und kann demnach kein Oxyd mehr sein; sie mufs vielmehr eine oder zwei Hydroxylgruppen enthalten. Der Körper scheidet sich aus heifsem Benzol als rothes, amorphes, zusammenbackendes Pulver ab, schmilzt unter Zersetzung bei 214°, ist in Eisessig schwer löslich, viel leichter in heifsem Benzol, heifsem Alkohol und Chloroform und löst sich in Alkali mit blauer Farbe.

VII. C=N—C_6H_4 / C—N / CO / CO

VIII. C.N:NC_6H_5 / CH / C.OH / C.OH

IX. C:N.NHC_6H_5 / CH / C.OH / CO

Das *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{12}O_2N_2 . HCl$, bildet cantharidengrüne Nadeln und wird durch Alkohol und durch Wasser zersetzt. Die ***Monoacetylverbindung***, $C_{18}H_{14}O_3N_2$, entsteht durch kurzes Kochen der Azoverbindung mit Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus heifsem Benzol in rothen Nadeln vom Schmelzp. 133°. Die ***Diacetylverbindung***, $C_{20}H_{16}O_4N_2$, bildet sich bei Gegenwart von Natriumacetat, krystallisirt aus heifsem Alkohol in orangefarbenen Blättern vom Schmelzp. 153° und liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure die *Diacetylverbindung des Benzolhydrazo-β-hydronaphtochinons*, $C_{16}H_{12}O_2N_2(C_2H_3O)_2$, welche aus heifsem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 178° krystallisirt. — Beim Erwärmen des Benzolazo-β-naphtohydrochinons mit Alkohol unter Zusatz von Zinkstaub und Essigsäure tritt Spaltung in Anilin und Amidodioxynaphtalin ein; dieses letztere läfst sich aber nicht isoliren, sondern geht durch Oxydation in *Oximidonaphtol* (Formel X) über. — *α-Benzolazo-β-naphtochinon (1-Benzolazo-3,4-diketodihydronaphtalin)*, $C_{16}H_{10}O_2N_2$ (Formel XI), bildet sich glatt bei der Oxydation des Hydrochinonderivates durch gewöhnlichen Sauerstoff bei Gegenwart von Alkali. Es krystallisirt aus Aether in schwefelgelben Tafeln, schmilzt bei 250° unter Gasentwickelung, ist in Benzin schwer löslich, leichter in Alkohol und Chloroform und wird durch Erwärmen mit alkoholischem Kali wieder in das Hydrochinon übergeführt.

X. C.NH / CH / C.OH / CO

XI. C.N:NC_6H_5 / CH / CO / CO

XII. C:N.NHC_6H_5 / C.OH / CH / CO

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxynaphtochinon entsteht *Oxynaphtochinonphenylhydrazon* (Formel XII), an dessen Hydrazonformel Verfasser, ungeachtet der Einwände von Kostanecki[1]), festhalten. Das Hydrazon liefert eine Mono- und eine Diacetylverbindung. Erstere bildet sich, wenn nur einige Minuten mit Essigsäureanhydrid gekocht wird, letztere bei längerem Kochen unter Zusatz von Natriumacetat. Die *Monoacetylverbindung*, $C_{18}H_{14}O_3N_2$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in langen, tiefrothen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 173°, die *Diacetylverbindung* in orangerothen Nadeln vom Schmelzp. 123°. Bei der Reduction des Hydrazons entsteht Oxynaphtochinon. Bei der Reduction der Diacetylverbindung mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung entsteht neben Acetanilid das *Chlorhydrat eines Amidodioxynaphtalins*, $C_{10}H_5(OH)_2NH_2 . HCl$ (1,3,4, NH_2 an 4), welches perlmutterglänzende Blättchen bildet und in Alkohol und in Wasser in der Wärme leicht löslich ist. Die freie Amidoverbindung bildet farblose Kryställchen, welche bei 162° zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen und beim Liegen an der Luft ebenfalls blau werden. Auch die Lösungen in Alkohol, Aceton, Eisessig nehmen rasch eine blaue Farbe an. *Min.*

F. Kehrmann und B. Mascioni. Ueber einige Derivate der Jodnaphtalinsäure[2]). — *Jodoxynaphtochinon*, $C_{10}H_5O_3J$ (Formel I), bildet sich, wenn man eine bei 50° gesättigte Lösung von Oxynaphtochinon in Eisessig mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit der gemischten wässerigen Lösung der theoretischen Menge Jodnatrium und Natriumjodat versetzt. Dicke, gelbbraune, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp. oberhalb 170° unter Zersetzung. Das Jodoxynaphtochinon (*Jodnaphtalinsäure*) ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether. Die alkalischen Lösungen sind blutroth. Das Natriumsalz, $C_{10}H_4O_3JNa$, krystallisirt in dunkelrothen Aggregaten. Das Silbersalz, $C_{10}H_4O_3JAg$, bildet ein dunkelrothes, krystallinisches Pulver; es liefert beim Erhitzen mit Jodalkyl und Aether auf 100° die Aether der Jodnaphtalinsäure. Der *Methyläther*, $C_{11}H_7O_3J$, schmilzt bei 156 bis 157°, der *Aethyläther*, $C_{12}H_9O_3J$, bei 128 bis 129°. Beide Aether krystallisiren aus Alkohol in hellgelben Nadeln und sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Durch Reduction der Jodnaphtalinsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure bildet sich glatt 1, 2, 4-Trioxynaphtalin. Der Methyläther liefert bei gleicher Behandlung das entsprechende

---

[1]) Ber. 22, 3163; JB. f. 1889, S. 1445 f. — [2]) Ber. 28, 345—352.

unbeständige Hydrochinon, welches ein Acetylderivat, $C_{15}H_{13}O_2J$ (farblose, dicke Prismen aus Alkohol), vom Schmelzp. 162 bis 163° liefert. *Jodaminonaphtochinon*, $C_{10}H_6O_2NJ$ (Formel II), krystallisirt in dunkelrothen Nadeln aus, wenn man den Methyläther mit alkoholischem Ammoniak behandelt. Schmelzp. 192 bis 193°.

I. II. III.

Aminonaphtochinon, $C_{10}H_7O_2N$ (Formel III.), bildet sich durch Reduction des Jodaminochinons mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Nädelchen vom Schmelzp. 202 bis 203°, identisch mit dem von Meerson[1]) und Markusfeld[2]) beschriebenen 2-Amino-1, 4-naphtochinon. Versetzt man eine alkoholische Lösung der Jodnaphtalinsäure mit Anilin, so entsteht das Anilinsalz (dunkelrothe Blätter). In der Wärme bildet sich *Anilino-α-naphtochinon*, $C_{16}H_{11}O_2N$, lange, rothe Nadeln vom Schmelzp. 190 bis 191°. Aus Jodnaphtalinsäure und o-Phenylendiamin in siedender, alkoholischer Lösung entsteht das bekannte *4-Oxy-1, 2-naphtophenazin*. Mit Phenyl-o-phenylendiamin erhält man neben Rosindon[3]) vom Schmelzp. 261 bis 262° das *Monojodid*, $C_{24}H_{19}N_4J$, des von Fischer und Heiler[4]) studirten Oxydationsproductes des o-Aminodiphenylamins. Das Jodid, dem die Formel IV zukommt, bildet grün schillernde, lange Nadeln. Das *Oxim der Jodnaphtalinsäure*, $C_{10}H_6O_3NJ + 2H_2O$, aus dem Chinon und Hydroxylamin, krystallisirt aus Alkohol in gelben, nadelförmigen Prismen; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in Benzol und Ligroin. — *1-Amino-2, 4-dioxy-naphtalin* (Formel V). Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}O_2NCl$, wird durch Erhitzen des Oxims in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und Zinnchlorür zum Sieden erhalten und bildet farblose Nadeln.

IV. V.

[1]) Ber. 21, 1195 u. 2516; JB. f. 1888, S. 1481 u. 1685. — [2]) Ber. 27, 3337; JB. f. 1894, S. 1699 ff. — [3]) Ber. 24, 584; JB. f. 1891, S. 927 f. — [4]) Ber. 26, 378.

Eisenchlorid fällt aus der concentrirten wässerigen Lösung Oxynaphtochinon. *1-Acetamino-2,4-dioxynaphtalindiacetat*, $C_{16}H_{15}O_5N$, entsteht durch Erhitzen des Chlorhydrats mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und kystallisirt aus Benzol in farblosen, dicken Tafeln vom Schmelzp. 155 bis 156°; etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Das Oxim der Jodnaphtalinsäure verliert demnach bei der Reduction das Jod. Das erhaltene Aminonaphtoresorcin ist identisch mit demjenigen, welches man durch Reduction des Oxims des Oxynaphtochinons erhält. Diesem Aminonaphtoresorcin kommt die Formel des 1-Amino-2,4-dioxynaphtalins zu, woraus folgt, dafs bei der Einwirkung von alkoholischem Hydroxylamin auf Oxynaphtochinon und dessen Jodderivat das neben dem Hydroxyl stehende Chinon-Sauerstoffatom durch Oximido ersetzt wird. Das *Triacetylderivat des 1-Amino-3,4-dioxynaphtalins* bildet farblose Prismen (aus Alkohol) vom Schmelzp. 193°. Das *Triacetylderivat des 2-Amino-1,4-dioxynaphtalins* krystallisirt aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 259 bis 260°. *Min.*

Th. Zincke und M. Schmidt. Ueber Naphtazarin[1]). — Dem von Roussin entdeckten, als Farbstoff wichtigen Naphtazarin geben Schunck und Marchlewski[2]) die Formel I, welche auch allgemein für die richtige angesehen wird, die aber durch die bisherigen Untersuchungen noch nicht bewiesen ist. Hinsichtlich der Constitution ist festzustellen, ob das Naphtazarin ein Derivat des Ortho- oder des Para-Naphtochinons ist, ob es sich vom β- oder vom α-Naphtochinon ableitet. Isonaphtazarin ist zweifelsohne ein p-Chinonderivat, die beiden Hydroxyle in $\beta\beta$-Stellung enthaltend. Nach den Untersuchungen der Verfasser ist das Naphtazarin ein p-Chinonderivat, so dafs die Formel I als die richtige angesehen werden mufs. Das *Naphtazarin* krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in Nadeln. Das Natriumsalz krystallisirt in kleinen, kupferrothen, metallglänzenden Blättchen. Das *Diacetylderivat*, $C_{14}H_{10}O_6$, krystallisirt aus heifsem Eisessig in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 189°. Durch Reduction des Naphtazarins mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht *1,4,5,6-Tetraoxynaphtalin*, $C_{10}H_8O_4$ (Formel II), welches aus Alkohol in gelben Nadeln oder langen Täfelchen, aus Benzin in Blättchen krystallisirt, bei 154° schmilzt, in Eisessig, Alkohol, Benzol ziemlich leicht, in Wasser sehr schwer löslich ist und bei der Oxydation mit Eisenchlorid wieder Naphtazarin liefert. Das *Acetylderivat der Tetraoxyverbindung*, $C_{10}H_4(OC_2H_3O)_4$, krystallisirt aus

[1]) Ann. Chem. 286, 27—57. — [2]) Ber. 27, 3462; JB. f. 1894, S. 1701 f.

Eisessig in farblosen Blättchen oder Täfelchen, welche bei 270° noch nicht schmelzen. *Naphtazarindichlorid*, $C_{10}H_6O_4Cl_2$ (Formel III), bildet sich durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Naphtazarin in der 20fachen Menge Chloroform unter Kühlung, krystallisirt aus Chloroform in dunkelgelben Prismen, zersetzt sich bei 220°, ist in Eisessig, Benzol, Aceton und Chloroform leicht löslich, löst sich in Natriumcarbonat mit blauer Farbe und spaltet beim Kochen mit Alkohol Salzsäure ab. *Monochlornaphtazarin*, $C_{10}H_5O_4Cl$ (Formel IV), bildet sich durch Erwärmen des Dichlorids mit Natriumacetat in Eisessiglösung, krystallisirt aus heifsem Eisessig in schwarzgrünen Nadeln vom Schmelzp. 176°, ist in Eisessig, Chloroform und Benzol in der Wärme ziemlich leicht löslich, schwer löslich in Alkohol und Aether und löst sich in Natriumcarbonat mit blauer Farbe. Die *Acetylverbindung*, $C_{10}H_3O_2Cl(OC_2H_3O)_2$, krystallisirt aus Essigsäureanhydrid in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 192°. *Hexachlortetraketohexahydronaphtalin*, $C_{10}O_4Cl_6$ (Formel V), entsteht durch weitere Chlorirung des Monochlornaphtazarins, krystallisirt aus heifsem Benzol in hellgelben Nadeln, aus heifsem Eisessig in prismatischen Kryställchen oder Täfelchen und schmilzt bei sehr hoher Temperatur unter Abgabe von Chlor. *Tetrachlornaphtazarin*, $C_{10}H_2O_4Cl_4$ (Formel VII), entsteht aus dem Hexachlorderivat, $C_{10}O_4Cl_6$, durch Reduction mit Zinnchlorür oder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° und bildet sich auch aus dem Tetrachlor-$\alpha\beta_1$-naphtodichinon (s. u.) durch Reduction mit Zinnchlorür oder durch Erwärmen mit Alkali und mit Salzsäure. Das Tetrachlornaphtazarin krystallisirt aus heifsem Eisessig in dunkelrothen, metallisch glänzenden Tafeln und Nadeln vom Schmelzp. 244°, löst sich schwer in Alkohol, Chloroform und Aether, leichter in Benzol und Eisessig, giebt blau gefärbte Salze, ist gegen Alkali sehr beständig und regenerirt bei der Einwirkung von Chlor oder Chlorkalk das Hexachlorderivat. Das *Acetylderivat*, $C_{10}O_2Cl_4(OC_2H_3O)_2$, krystallisirt aus Eisessig in goldgelben Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 244°. Aus Anilin und Tetrachlornaphtazarin entsteht das *Anilidotrichlornaphtazarin*, $C_{10}O_2(OH)_2Cl_3NHC_6H_5$, welches aus Eisessig in braunen Nadeln vom Schmelzp. 224° krystallisirt. *Tetrachlortetraoxynaphtalin* (Formel VIII) entsteht, wenn das Tetrachlornaphtazarin oder die Hexachlorverbindung in Eisessiglösung mit Zinnchlorür behandelt wird, und ist wenig beständig. Die *Tetraacetylverbindung*, $C_{10}Cl_4(OC_2H_3O)_4$, bildet sich beim Kochen des Tetrachlornaphtazarins mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Zinkstaub und krystallisirt aus heifsem Eisessig in farblosen

Nadeln, welche bei 250° noch nicht schmelzen. Bei der Darstellung des Tetrachlornaphtazarins aus dem Hexachlorderivat entsteht als Nebenproduct *Dichlormaleïnsäure*, $C_2Cl_2(COOH)_2$, vom Schmelzp. 117 bis 118°, welche ein in weifsen Nadeln krystallisirendes Silbersalz bildet.

Tetrachlor-$\alpha\beta_1$-naphtodichinon (Tetrachlortetraketotetrahydronaphtalin), $C_{10}O_4Cl_4$ (Formel VI), entsteht aus dem Hexachlorderivat durch vorsichtiges Erhitzen; goldglänzende Blättchen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; beim Erhitzen mit Anilin werden zwei Atome Chlor gegen zwei Anilinreste ausgetauscht. Bei der Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Tetrachlornaphtazarin entsteht das *Eurhodol*, $C_{16}H_7O_3N_2Cl_3$ (Formel IX), welches grünlich-braunrothe Blättchen und Nadeln bildet, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist, bei 250° noch nicht schmilzt und ein violettes Natriumsalz bildet. Das *Triacetylderivat*, $C_{16}H_4N_2Cl_3(OC_2H_3O)_3$, krystallisirt aus Essigsäureanhydrid in gelblichen, mikroskopischen Prismen, welche bei 250° noch nicht schmelzen. Die *Monoacetylverbindung* des Eurhodols, $C_{16}H_4N_2Cl_3(OH)_2OC_2H_3O$, bildet sich durch Kochen des Diacetylderivats des Tetrachlornaphtazarins mit o-Phenylendiamin in

alkoholischer Lösung und krystallisirt in bräunlichen, metallglänzenden Nadeln. *αβ - Dichlornaphtophenazin*, $C_{16}H_8N_2Cl_2$ (Formel X), aus Dichlor-*β*-naphtochinon und o-Phenylendiamin in Eisessiglösung in der Wärme, krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzp. 202° und ist in Alkohol, Aether, Benzin schwer löslich, leichter in Benzol und Chloroform. *α-Oxy-β-chlornaphtophenazin (β-Chlornaphteurhodol)*, $C_{16}H_9ON_2Cl$ (Formel XI), entsteht durch Kochen des Dichlor-α-naphtochinons oder des Chloroxynaphtochinons mit o-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung, bildet braunrothe, bronzeglänzende Nadeln, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich und giebt ein in gelbrothen Blättchen und Nadeln krystallisirendes Alkalisalz.

X.
C=N—C_6H_4
C=N
CCl
CCl

XI.
C=N—C_6H_4
C—N
CCl
C.OH

XII.
C=N—C_6H_4
C=N
CO
CO

Bei der Oxydation des gechlorten Eurhodols mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. entsteht ein *Diketonaphtophenazin* (Formel XII), welches mit der von Zincke und Wiegand auf anderem Wege erhaltenen Verbindung[1]) identisch ist. *Min.*

C. Liebermann. Ueber Naphtazarin[2]). — Verfasser wendet sich gegen die Veröffentlichung von Zincke und Schmidt[3]), in welcher ihm als Antheil an der Aufklärung der Constitution des *Naphtazarins* nur der Nachweis zugebilligt wird, dafs diese Verbindung *wahrscheinlich* ein *Dioxynaphtochinon* sei, und wiederholt den Wortlaut seiner früher bekannt gegebenen Arbeit. Als nachträgliche Mittheilungen zu diesen Untersuchungen giebt er seine früheren Befunde über das *Diacetylnaphtazarin* und das *Tetraacetylhydronaphtazarin* bekannt. Das *Tetraoxynaphtalinbihydrür*, $C_{10}H_6(OH)_4$, durch Reduction des Naphtazarins mit Zinn, wenig Eisessig und Salzsäure erhalten, enthält zwei Wasserstoffatome mehr, als das von Zincke und Schmidt erhaltene *Tetraoxynaphtalin*, von welchem es sich auch durch seinen Schmelzpunkt (200°) unterscheidet. *Frw.*

W. Will. Naphtazarin aus δ-Tetranitronaphtalin (1, 2, 5, 8)[4]). — Die Reduction des *δ-Tetranitronaphtalins* läfst sich statt mit Jod und Phosphor auch leicht mit Zinn und rauchender Salzsäure

1) Vgl. das Referat S. 1985. — 2) Ber. 28, 1455—1458. — 3) Vgl. das vorangehende Referat. — 4) Ber. 28, 2234—2235.

ausführen, wenn man die gefällte Nitroverbindung mit der vier- bis fünffachen Menge gekörntem Zinn mischt und mit der 20fachen Menge rauchender Salzsäure übergiefst. Unter Temperatursteigerung scheidet sich das Zinndoppelsalz aus, das aus Salzsäure umkrystallisirt werden kann. Kocht man die Lösung des Zinnsalzes oder die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung mit 10 proc. Natronlauge und läfst erkalten, so scheiden sich bronzeglänzende Krystalltafeln aus, die sich in Alkohol und Wasser mit röthlichvioletter Farbe lösen. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure einen blauen, feinkörnigen, chlorhaltigen Niederschlag, der in Wasser mit kornblumenblauer Farbe löslich ist. Wahrscheinlich ist es *Amidodiimidonaphtol* bezw. dessen salzsaures Salz. Die blaue, wässerige Lösung nimmt beim Erhitzen nach Zusatz von Salzsäure allmählich eine rothe Farbe an und läfst bei genügender Concentration während des Erkaltens rothbraune Flocken von reinem *Naphtazarin* ausfallen. Die Ausbeute beträgt 50 bis 60 Proc. der theoretischen Menge. Die beschriebene Umsetzung liefert den einfachsten Beweis für die Stellung der Sauerstoffatome im Naphtazarin. *Frw.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Naphtazarin aus $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin. D. R.-P. Nr. 79 406 vom 1. Februar 1894; Zusatz zum Patente Nr. 76 922 vom 10. October 1893 [1]). — Ein für die Umwandlung in Naphtazarin geeignetes Zwischenproduct wird aus $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin erhalten, wenn man letzteres in schwefelsaurer Lösung bei ca. 130° der Einwirkung des elektrischen Stromes aussetzt, anstatt, wie im Hauptpatent angegeben, mit Schwefelsäure unter Zusatz von Reductionsmitteln zu erhitzen. Läfst man den elektrischen Strom auf ein Gemisch von $\alpha_1\alpha_4$- und $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin einwirken, so vollzieht sich die Naphtazarinbildung ebenfalls in äufserst glatter Weise: man erhält intermediär ein Gemisch von Zwischenproducten, welche sich leicht in Naphtazarin umwandeln lassen. *Min.*

Dahl u. Comp. in Barmen. Verfahren zur Darstellung grüner Beizenfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 82 740 vom 19. Februar 1895 [2]). — 1 Mol. β-Naphtochinon bezw. dessen α_2-Sulfosäure wird mit 1 Mol. einer o-Amidonaphtolsulfosäure condensirt und dieses Condensationsproduct in alkalischer Lösung der Oxydation unterworfen. Der Condensationsprocefs geht stets schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, die Oxydation mufs dagegen bei

[1]) Patentbl. 16, 195. — [2]) Daselbst, S. 696.

verschiedenen Condensationsproducten bei erhöhter Temperatur vorgenommen werden. Am besten bewirkt man die Oxydation mit Hülfe eines zweiten Moleküls β-Naphtochinon oder dessen Sulfosäure. Beide Processe, Condensation und Oxydation, können in einen Procefs zusammengezogen werden, indem man sofort 2 Mol. Chinon mit 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure und Soda zum Kochen erhitzt. Man kann aber den ersten Procefs auch in neutraler oder schwach saurer Lösung vor sich gehen lassen. Die Farbstoffe bilden dunkle Pulver, die sich in Wasser mit blaugrüner bis gelbgrüner Farbe lösen und mit Säuren in Roth umschlagen. Die Farbstoffe der β-Naphtolreihe zeigen, auf Chrombeize gefärbt, eine gelbere Nüance als diejenigen der α-Naphtolreihe. Die übrigen Eigenschaften der aus den verschiedenen Amidonaphtolsulfosäuren erhältlichen Farbstoffe sind wenig verschieden von einander. *Min.*

Dahl u. Comp. in Barmen. Verfahren zur Darstellung grüner Beizenfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 83969 [1]). — Die aus 1 Mol. β-Naphtochinonsulfosäure und 1 Mol. einer o-Amidonaphtolsulfosäure entstehenden Condensationsproducte gehen nicht nur in alkalischer, sondern auch in essigsaurer Lösung durch Kochen in grüne Beizenfarbstoffe über. *Smdt.*

H. Wichelhaus in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Di-β-naphtochinonoxyd und Hydraten desselben. D. R.-P. Nr. 83042 vom 4. December 1894 [2]). — *Di-β-naphtochinonoxyd* ($C_{20}H_{10}O_5$) bildet sich beim Erwärmen von 1 Thl. β-Naphtochinon mit 4 Thln. Eisenchlorid, die in 40 Thln. Wasser gelöst sind, im Wasserbade. Kocht man es mit Wasser, so bilden sich Hydrate, welche in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei Gegenwart von Säuren, wie verdünnter Salzsäure, sich sofort wieder in das ursprüngliche Oxyd zurückverwandeln. Die Hydrate des Di-β-naphtochinonoxyds färben Wolle ohne Beize in schwachen Lösungen braun, in starken Lösungen schwarz, Seide dagegen immer rothbraun. Wolle wird ebenfalls rothbraun, wenn man auf Chrombeize färbt. *Min.*

Edward H. Rennie. Ein Farbstoff von Lomatia ilicifolia und Lomatia longifolia [3]). — Aus den Samen der beiden genannten Pflanzen, die der Familie der Proteaceen angehören, hat Verfasser durch Kochen mit Wasser, das mit Essigsäure schwach angesäuert war, denselben Farbstoff extrahirt, der mit *Hydroxylapachol*,

---

[1]) Patentbl. **16**, 887. — [2]) Daselbst, S. 716. — [3]) Chem. Soc. J. **67**, 784—793; Chem. News **72**, 57.

$C_{15}H_{14}O_4$, identisch ist. Der Körper bildet kleine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 127°, löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Er liefert ein Baryumderivat von der Formel $(C_{15}H_{13}O_4)_2Ba$, eine Calciumverbindung, $(C_{15}H_{13}O_4)_2Ca$, eine Silberverbindung, $C_{15}H_{13}O_4Ag$, ein Acetylderivat, $C_{15}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. Kleine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 82°. Bei der Oxydation liefert das Hydroxylapachol Essigsäure und Phtalsäure. Löst man Hydroxylapachol in wenig concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, läfst die Lösung 15 bis 20 Minuten stehen und giefst sie dann in viel Wasser, so bilden sich neben wenig theeriger Substanz rosettenartige Krystalle vom Schmelzp. 204 bis 205°. Diese Substanz scheint mit dem von Hooker[1]) beschriebenen Hydroxy-β-lapachon identisch zu sein. Giefst man die Lösung von Hydroxylapachol (in möglichst wenig concentrirter Schwefelsäure) sofort in Wasser, so scheiden sich erst rothe Krystalle vom Schmelzp. 110 bis 111° ab, das Filtrat giebt dann weiter Hxdroxy-β-lapachon vom Schmelzp. 204°. Die Substanz vom Schmelzp. 110 bis 111° entspricht der Formel $C_{15}H_{12}O_3$; kocht man sie mit starker Kalilauge, so erhält man beim Ansäuern der alkalischen Lösung gelbe Nadeln vom Schmelzp. 109 bis 111°, die der Formel $C_{15}H_{14}O_4$ entsprechen und eine isomere Verbindung vom Hydroxylapachol darstellen. *Tr.*

Frederick D. Chattaway. ββ-Dinaphtyl und seine Chinone[2]). — Das ββ-Dinaphtyl gewinnt man am besten durch Einwirkung von Natrium auf β-Chlornaphtalin, das in siedendem Xylol unter Zusatz von wenig Essigäther gelöst ist. Auch erhält man es, wenn Zinkstaub auf eine alkoholische Lösung von β-Diazonaphtalinsulfat einwirkt. *ββ-Dinaphtyl*, $C_{20}H_{14}$, krystallisirt in farblosen Tafeln, die schwach blaue Fluorescenz zeigen. Es löst sich leicht in siedendem Benzol, Xylol und Eisessig, weniger löslich ist es in Alkohol, nur gering löslich in Chloroform und Aether. Es schmilzt bei 187,8° (corr.), siedet bei 452° bei 753 mm. Oxydirt man es in Eisessiglösung mit CrO_3, so können je nach dem Verlauf der Oxydation ein oder zwei Chinone erhalten werden. Wird die Oxydation rasch in siedendem Eisessig ausgeführt, so erhält man in nahezu theoretischer Ausbeute ein Chinon von der Formel $C_{20}H_{12}O_2$. Es scheint dies ein *Naphtyl-α-naphtochinon* von der Formel $C_{10}H_7.C_{10}H_5O_2$ (2, 1, 4) zu sein. Dasselbe bildet sehr kleine, orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 177°. Es giebt mit concen-

[1]) Vgl. auch JB. f. 1894, S. 1702 ff. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 653—664; Chem. News 71, 213—214.

trirter Schwefelsäure eine indigoblaue Lösung. In Eisessiglösung mit Zinkstaub reducirt, liefert es ein farbloses Hydrochinon von der Formel $C_{10}H_7 . C_{10}H_5(OH)_2$ vom Schmelzp. 169 bis 170°. Beim Erhitzen des Chinons mit verdünnter Kalilauge entsteht die Verbindung $C_{20}H_{11}(OH)_2OK$. Findet die Reaction in Gegenwart von Luft statt, so werden die beiden Hydroxylgruppen oxydirt und das Kaliumsalz eines Hydroxychinons bildet sich, aus dem man beim Ansäuern das *Naphtylhydroxy-α-naphtochinon*, $C_{20}H_{12}O_3 = OH . C_{10}H_4O_2 . C_{10}H_7$ (3, 1, 4, 2), erhält. Dasselbe bildet ein hellrothes, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 186 bis 187°. Oxydirt man das in heifser Kalilauge gelöste Hydroxychinon mit Permanganat, so entstehen Phtalsäure, CO_2, und höchst wahrscheinlich Naphtoësäure. Hiernach scheint es, dafs das Chinon ein β-Naphtyl-α-naphtochinon, $C_{10}H_7 . C_{10}H_5O_2$ (2 : 1 : 4), darstellt (Formel I). Das Hydroxychinon entspricht dann der Formel II.

I. II.

Oxydirt man ββ-Dinaphtyl, in Eisessig suspendirt, langsam mit einem beträchtlichen Ueberschufs von Chromsäure, so erhält man in geringer Ausbeute das zweite Chinon. Dasselbe ist als *ββ-Di-α-naphtochinon*, $C_{20}H_{10}O_4 = C_{10}H_5O_2 . C_{10}H_5O_2$ (1, 2, 4, 1, 2, 4), zu betrachten. Es bildet eine gelbbraune Substanz und läfst sich von β-Naphtyl-α-naphtochinon durch seine geringe Löslichkeit in Alkohol trennen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe. Mit Kalilauge erhitzt, giebt es $C_{20}H_8(OH)_4(OK)_2$; dasselbe wird durch die Luft oxydirt, und beim Ansäuern erhält man *Dihydroxy-ββ-dinaphtodichinon*, $C_{20}H_{10}O_6 = C_{10}H_4O_2(OH) . C_{10}H_4O_2(OH)$. Dasselbe stellt ein dunkelrothes, fast schwarzes Pulver vom Schmelzp. 215° dar und giebt, mit Permanganat oxydirt, Phtalsäure und Kohlensäure. *Tr.*

Ch. Zürcher. Notiz über Oxydation des Anthrachinons [1]). — Anthrachinon, in 60° oder 66° Schwefelsäure mit wenig überschwefelsaurem Ammonium gelinde erhitzt, wird zu Monooxyanthrachinon, mit gröfserer Menge Persulfat stärker erhitzt, zu Alizarin oxydirt. *Min.*

[1]) Bull. Soc. ind. Mulhouse **65**, 170; Ref.: Chem. Centr. **66**, II, 366—367.

K. Lagodzinski. Synthese des Alizarins aus Hemipinsäure [IV. Mittheilung über Anthrachinone][1]). — Die *Hemipinsäure* (Dimethoxyphtalsäure) läfst sich fast quantitativ durch Oxydation der Opiansäure mittelst verdünnter Kaliumpermanganatlösung bei fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure gewinnen. Die Hemipinsäure bildet weifse, dicke Prismen vom Schmelzp. 180°. Erhitzt man eine warm gesättigte Lösung von Hemipinsäureanhydrid in thiophenfreiem Benzol mit Aluminiumchlorid zum schwachen Sieden, so entsteht unter Abspaltung einer Methylgruppe die *Oxymethoxybenzoylbenzoësäure*, $C_{15}H_{12}O_5 + H_2O$, welche aus verdünntem Alkohol in farblosen, flachen, langen Nadeln vom Schmelzp. 120° krystallisirt. Wird die schwefelsaure Lösung dieser Säure einige Zeit auf 100° erwärmt und die kirschrothe Flüssigkeit auf Eis gegossen, so scheidet sich *Alizarinmonomethyläther* aus, der aus Eisessig in langen, glänzenden, röthlichgelben Nadeln vom Schmelzp. 201° krystallisirt und sich in Alkalien mit einer rothvioletten Färbung löst. Durch kurzes Erwärmen des Aethers mit Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127° entsteht *Alizarin*. *Min.*

A. G. Perkin. Mittheilung eines Verfahrens, Alizarin zu sublimiren[2]). — Alizarin in grofsen Krystallen erhält man, wenn man es in einem Leimtiegel sublimirt, der von einem Mantel umgeben ist und zwei in Abständen von 2 Zoll über einander angebrachte durchlöcherte Tafeln aus grauem Filtrirpapier enthält. Der Tiegel wird mit einem eisernen, auf Filtrirpapier ruhenden Deckel verschlossen. Man füllt den Mantel mit festem Paraffin und erhitzt 18 Stunden auf 280°. In der mittleren Schicht bilden sich die schönsten Krystalle. Bei Verwendung von Asbestpappe erhält man keine grofsen Krystalle. *Frw.*

K. Lagodzinski. Neue Synthese von Chinizarin und Hystazarin[3]). (II. Mittheilung über Anthrachinone.) — Wird Dimethylhydrochinon in CS_2-Lösung mit der äquimolekularen Menge von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid erhitzt, so entsteht die *2, 5-Dimethoxy-o-benzoylbenzoësäure* (I), welche weifse, dicke Nadeln vom Schmelzp. 162° bildet und durch kurzes Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° oder durch Stehen mit derselben in der Kälte *Dimethylchinizarin* (II) liefert. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 143°, ist in der Wärme in Alkalien löslich, und wird durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° leicht in das freie

---

[1]) Ber. 28, 1427—1429. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 1026—1027. — [3]) Ber. 28, 116—119.

Chinizarin (III) (Blättchen vom Schmelzp. 192° aus Benzol) übergeführt.

I. CO OCH_3 / CO_2H OCH_3 — II. CO OCH_3 / CO OCH_3 — III. CO OH / CO OH

In analoger Weise erhält man aus Veratrol, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid die *3,4-Dimethoxy-o-benzoylbenzoësäure* (IV). Weifse, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 233°; schwerer löslich wie die isomere Verbindung. Mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° erhält man aus der Ketonsäure *Dimethylhystazarin* (V) (goldgelbe Nadeln aus Eisessig) und aus letzterem das freie *Hystazarin* (VI).

IV. CO, OCH_3, OCH_3, CO_2H — V. CO, OCH_3, OCH_3, CO — VI. CO, OH, OH, CO

Die Ausbeute an den beiden Dimethoxybenzoylbenzoësäuren beträgt etwas über 50 Proc. der theoretischen. *Min.*

A. G. Perkin und J. J. Hummel. Die Farbstoffe und andere Bestandtheile der Chay-Wurzel[1]). II. Theil. — Um die in der genannten Wurzel enthaltenen Bestandtheile zu isoliren, wurde dieselbe nach einander mit Alkohol, Alaunlösung, verdünnter schwefliger Säure und Kalkwasser behandelt. Es wurden hierdurch isolirt: Rohrzucker, Chlororubin, Ruberythrinsäure, Alizarin, zwei Dimethyläther des Anthragallols, ein Alizarinmethyläther und m-Hydroxyanthrachinon. Aufser diesen genannten Stoffen haben Verfasser, als sie gröfsere Mengen der Wurzel verarbeiteten, noch eine Substanz von der Formel $C_{15}H_{10}O_4$, sowie eine solche von der Formel $C_{16}H_{12}O_5$ isolirt. Die erstgenannte Substanz bildet lange, orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 232°, sie ist, wie Verfasser zeigen, ein *Hystazarinmonomethyläther*, $C_{15}H_{10}O_4$. Die zweite Substanz krystallisirt aus Alkohol in bei 212 bis 213° schmelzenden Nadeln und scheint ein drittes Isomeres des in der Chay-Wurzel enthaltenen *Anthragalloldimethyläthers*, $C_{16}H_{12}O_5$, zu sein. *Tr.*

---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 817—826; Chem. News 72, 57—58.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Nitroamidoanthrachinon. D. R.-P. Nr. 78772 vom 13. März 1894 [1]). — Das *Amidonitroanthrachinon* wird erhalten durch Erhitzen des Dinitroanthrachinons mit den Bisulfiten der Alkalien oder alkalischen Erden in wässeriger Lösung unter Druck. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, rothen Kryställchen, die unscharf gegen 200° schmelzen. Das Nitroamidoanthrachinon löst sich je nach dem Grade der Reinheit in 70 proc. Oleum mit rother bis rothvioletter Farbe, die bei längerem Stehen in Blau übergeht, während das Diamidoanthrachinon sich mit rein blauer Farbe löst. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schwach gelbrother Farbe. Beim Erkalten der schwefelsauren Lösung fällt es nicht aus. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon durch Einwirkung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure. D. R.-P. Nr. 79768 vom 20. Juli 1893 [2]). — Wenn man in Gegenwart von Borsäure concentrirte oder rauchende Schwefelsäure einwirken läfst auf *Di-o-nitroanthrachinon*, seine Isomeren oder das rohe, durch energische Nitrirung von Anthrachinon oder Anthracen erhaltene Gemisch von Nitroanthrachinonen oder deren Sulfosäuren, so entstehen blaue Beizenfarbstoffe. Die Wirkungsweise der Borsäure dürfte darauf zurückzuführen sein, dafs die Borsäure die im Laufe der Reaction entstehenden Hydroxylgruppen sofort esterificirt und dadurch vor zerstörenden Eingriffen der anwesenden Agentien, in diesem Falle der concentrirten Schwefelsäure und des Sauerstoffs der noch intacten Nitrogruppen, schützt. Bei Anwendung von Schwefelsäure von 66° B. erhält man hauptsächlich *Hexaoxyanthrachinon* neben etwas stickstoffhaltiger Substanz. Wendet man stärkere Säure, z. B. Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchende Schwefelsäure, an, so entsteht in dem Mafse, als die Säure stärker wird, weniger Hexaoxyanthrachinon und mehr stickstoffhaltiger Farbstoff. Letzterer hat die gröfste Aehnlichkeit mit dem Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Hexaoxyanthrachinon. Dem entsprechend färben die so erhaltenen Rohproducte Beizen etwas grünstichiger an. Bei Anwendung von noch stärkerer, z. B. rauchender Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt, entstehen Sulfosäuren der betreffenden Farbstoffe. Verwendet man umgekehrt statt Schwefelsäure von 66° B. schwächere Säure, so tritt

[1]) Patentbl. 16, 45. — [2]) Daselbst, S. 240.

im erhaltenen Product die Menge stickstoffhaltiger Substanz ganz zurück. Bei Anwendung von Schwefelsäure von 60° B. z. B. enthält das Product nur noch Spuren von stickstoffhaltiger Substanz, dagegen hauptsächlich Hexaoxyanthrachinon, daneben auch variable Mengen des isomeren Alizarinhexacyanins. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Farbstoffen aus nitrirtem Anthrachinon. D. R.-P. Nr. 81244 vom 10. December 1893 [I. Zusatz zum Patente Nr. 79768 vom 20. Juli 1893][1]). — In der Patentschrift Nr. 79768 wurde ein Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen beschrieben, welches darin besteht, dafs Dinitroanthrachinon, dessen Isomere, sowie die Sulfosäuren derselben mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure erhitzt werden. Es ist nicht nothwendig, das Dinitroanthrachinon oder das rohe Gemisch von Nitroanthrachinon, wie es durch Nitriren von Anthrachinon erhalten wird, erst vorher in fester Form zu isoliren, sondern man kann zweckmäfsig die Nitrirung und die Darstellung der Farbstoffe zu einer zusammenhängenden Operation vereinigen, indem man das Anthrachinon in concentrirter Schwefelsäure löst, die berechnete Menge des Nitrirungsmittels zusetzt und nun nach einigem Stehen oder sofort mit Borsäure bis zur Bildung des Farbstoffes erhitzt. Man kann ferner in dem Verfahren des Hauptpatentes, sowie in dem vorstehend beschriebenen, statt des Dinitroanthrachinons auch Mononitroanthrachinon oder Gemische von Mono- und Dinitroanthrachinonen verwenden. Die aus Mononitroanthrachinon erhaltenen Farbstoffe färben Beizen in erheblich rötheren Nuancen an, als die Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Hydroxylirung von Anthrachinon durch Einwirkung von Schwefelsäure bei Gegenwart von salpetriger Säure und Borsäure. D. R.-P. Nr. 81245 vom 15. December 1893 [II. Zusatz zum Patente Nr. 79768 vom 20. Juli 1893][2]). — In den Patentschriften Nr. 79768 und 81244 wurde gezeigt, dafs beim Behandeln von Anthrachinon mit Salpetersäure und Erhitzen der entstandenen Nitroproducte bei Gegenwart von Borsäure mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure Oxyanthrachinonderivate entstehen, während bei Abwesenheit von Borsäure die Reaction zu weit geht unter Bildung unbrauchbarer Producte. Die Salpetersäure kann nun in diesem Verfahren durch salpetrige Säure ersetzt werden.

[1]) Patentbl. **16**, 451. — [2]) Daselbst, S. 451.

Man verfährt zweckmäfsig in der Weise, dafs man entweder in die erhitzte Lösung von Anthrachinon und Borsäure in Schwefelsäure salpetrige Säure einleitet, oder dafs man die Ingredienzien zunächst in der Kälte zusammenbringt, wobei an Stelle der salpetrigen Säure deren Salze verwendet werden können, und dann auf höhere Temperaturen erhitzt. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Farbstoffen aus Nitro- und Amidoanthrachinonderivaten. D. R.-P. Nr. 83055 vom 28. December 1893 [III. Zusatz zum Patente Nr. 79768 vom 20. Juli 1893][1]. — Dem in der Patentschrift Nr. 79768 und deren Zusätzen beschriebenen Verfahren läfst sich eine sehr grofse Anzahl anderer nitrirter oder amidirter Abkömmlinge des Anthrachinons (Nitroamido-, Nitrooxy-, Amido- oder Amidooxyanthrachinone) mit gleichem Erfolge unterwerfen. Man erhitzt die betreffenden Verbindungen mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure und Borsäure bis zum Eintritt der Farbstoffbildung, wo dann die Reaction in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit beendet wird. Bei Anwendung der Amidoverbindungen ist die Reactionstemperatur eine höhere (250 bis 300°), als bei den Nitroverbindungen. Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure (60 bis 66° B.) werden im Allgemeinen Farbstoffe von rötheren Nuancen erhalten, als bei Anwendung von stärkerer Säure (Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchende Säure). In letzterem Falle liegt die Reactionstemperatur meist etwas niedriger. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon. D. R.-P. Nr. 83085 vom 21. Juni 1894 [IV. Zusatz zum Patente Nr. 79768 vom 20. Juli 1893][2]. — Farbstoffe von erheblich grünerer Nuance als nach dem Hauptpatent erhält man, wenn man Dinitroanthrachinon mit Schwefelsäure und Borsäure unter Zusatz von aromatischen Aminen, wie z. B. Anilin, Toluidin u. s. w. oder deren Salzen erhitzt. Zur Herstellung der Farbstoffe verfährt man im Allgemeinen so, dafs man das Dinitroanthrachinon in concentrirte Schwefelsäure einrührt, darauf die Borsäure und das anzuwendende Amin oder dessen Salz zufügt und nun auf 180 bis 200° erhitzt. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivate mittelst Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure.

[1]) Patentbl. 16, 716. — [2]) Daselbst, S. 745.

D. R.-P. Nr. 81481 vom 19. December 1893[1]). — Die bekannte Methode zur directen Einführung von Hydroxylgruppen in das Anthrachinonmolekül durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (vgl. D. R.-P. Nr. 64418 und 68114) ist einer allgemeineren Anwendung fähig, wenn sie bei Gegenwart von Borsäure ausgeführt wird. Hierbei wirkt die Borsäure in der Weise, dafs sie die bereits vorhandenen, sowie die neu entstehenden Hydroxylgruppen sofort esterificirt und dadurch die Farbstoffe gegen die bei den erforderlichen hohen Temperaturen eintretende zerstörende Wirkung der Schwefelsäure schützt. Erhitzt man jedoch Anthrachryson (oder die dasselbe liefernde 1:3:5-Dioxybenzoësäure) mit concentrirter Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure auf höhere Temperatur, so läfst es sich mit Leichtigkeit und glatt in einen Farbstoff überführen, der wesentlich aus dem *Hexaoxyanthrachinon* des D. R.-P. Nr. 64418 besteht. Ohne Borsäure hingegen ist der technische Effect bei gleicher Arbeitsweise gleich Null, indem das Anthrachryson langsam zerstört wird. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer, beizenfärbender Farbstoffe. D. R.-P. Nr. 81959 vom 24. December 1893 [I. Zusatz zum Patent Nr. 81481 vom 19. December 1893][2]). — Zum Hexaoxyanthrachinon gelangt man auch, wenn man an Stelle des Anthrachrysons in dem Verfahren des Hauptpatentes andere Di-, Tri- und Tetraoxyanthrachinone, welche die Hydroxylgruppen auf beide Benzolkerne des Anthrachinonmoleküls vertheilt enthalten, setzt. So lassen sich nach diesem Verfahren in auf Chrombeize blau färbende Farbstoffe überführen: Anthrarufin, Oxychrysazin, Anthraflavinsäure oder das directe Condensationsproduct von m-Oxybenzoësäure, welches zum grofsen Theil aus Anthraflavinsäure besteht, sowie die beiden Trioxyanthrachinone, welche durch Condensation von 1 Mol. m-Oxybenzoësäure mit 1 Mol. symmetrischer Dioxybenzoësäure entstehen. Statt dieser Oxyanthrachinone können auch ihre Sulfosäuren angewendet werden, wobei in den meisten Fällen bei der Reactionstemperatur die Sulfogruppe abgespalten wird. Ferner kann man, statt von den Oxyanthrachinonen selbst auszugehen, auch direct die ihnen zu Grunde liegenden Oxybenzoësäuren durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und Borsäure in Farbstoffe überführen, wie es in der Patentschrift Nr. 81481 für die symmetrische Dioxybenzoësäure gezeigt wurde. Es gilt dies speciell für die m-Oxybenzoësäure. *Min.*

---

[1]) Patentbl. 16, 484. — [2]) Daselbst, S. 576.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivate. D. R.-P. Nr. 81960 vom 28. December 1893 [II. Zusatz zum Patente Nr. 81481 vom 19. December 1893][1]). — In dem Verfahren des Hauptpatentes zur Darstellung von Oxyanthrachinonen unter Verwendung von Borsäure wird an Stelle von Anthrachryson hier Anthrachinon oder eine von dessen Sulfosäuren unter Zusatz von Borsäure mit concentrirter, monohydratischer oder schwach rauchender Schwefelsäure auf 250 bis 300° erhitzt. Als erste Hydroxylirungsstufe tritt Chinizarin auf, welches so leicht und in grofser Menge gewonnen werden kann. Durch weitere Oxydation wird dasselbe dann in Purpurin übergeführt. Je nach den Versuchsbedingungen entstehen auch gröfsere oder geringere Mengen von Sulfosäuren der Oxyanthrachinone, welche durch Aussalzen leicht isolirt und durch Abspalten der Sulfogruppe nach bekannten Methoden in die Oxyanthrachinone selbst übergeführt werden können. Das Verfahren ist ebenfalls anwendbar auf die Sulfosäuren des Anthrachinons, wobei im Laufe der Reaction die Sulfogruppen theilweise abgespalten werden. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Einführung von Hydroxylgruppen in die Anthrachinonchinoline mittelst Borsäure. D. R.-P. Nr. 81961 vom 18. Januar 1894 [III. Zusatz zum Patente Nr. 81481 vom 19. December 1893][2]). — An Stelle von Anthrachryson in dem Verfahren des Hauptpatentes werden hier Mono-, Di- oder Trioxyanthrachinonchinoline mit concentrirter Schwefelsäure, Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure auf Temperaturen von 250 bis 300° erhitzt. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivate mittelst Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure. D. R.-P. Nr. 81962 vom 14. August 1894 [IV. Zusatz zum Patente Nr. 81481 vom 19. December 1893][3]). — Das in der Patentschrift Nr. 78642 beschriebene Dibromanthrachryson geht beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure, genau wie das Anthrachryson selbst, glatt in einen neuen Farbstoff über, der sich vom Dibromanthrachryson scharf dadurch unterscheidet, dafs er chromirte Wolle intensiv blau anfärbt. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von trockenem Alizarin

[1]) Patentbl. **16**, 576. — [2]) Daselbst, S. 576. — [3]) Daselbst, S. 576.

in Stücken. D. R.-P. Nr. 81230 vom 23. Februar 1894[1]). — Alizarin in Stücken von beliebigem Gehalt läfst sich darstellen, wenn man als Verdünnungsmittel Stärke benutzt. Die so dargestellten Alizarine in Stücken zerfallen beim Behandeln mit Wasser wieder in Paste, und die Stärke schadet in keiner Beziehung beim Färbeprocefs. Zur Herstellung verfährt man in der Weise, dafs man Alizarin en pâte mit kaltem Wasser und der berechneten Menge fein geschlämmter Stärke mischt, die Mischung durch Filtration in Pressen in Kuchenform bringt und diese bei niederer Temperatur eintrocknet. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von halogensubstituirten Alizarinfarbstoffen. D. R.-P. Nr. 78642 vom 27. Februar 1894 [Zusatz zum Patente Nr. 77179 vom 13. August 1893][2]). — Das Verfahren des Hauptpatentes wird dahin abgeändert, dafs an Stelle der gewöhnlichen Alizarinmonosulfosäure die Alizarindisulfosäure der Patentschrift Nr. 56952, ferner Anthrapurpurindisulfosäure und Anthrachrysondisulfosäure der Patentschrift Nr. 70803 zur Darstellung von Dichloralizarin, Dichlor- bezw. Dibromanthrapurpurin bezw. -anthrachryson verwendet werden. Die nach dieser Methode darstellbaren dichlorsubstituirten Producte sind in kaltem Wasser leicht löslich, werden aber durch Kochsalzlösung ausgeschieden und durch Pressen und Nachwaschen mit verdünnter Chlornatriumlösung in einer zum Färben geeigneten Form erhalten. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines Oxydationsproductes des Bromalizarins und eines Schwefelsäureäthers desselben. D. R.-P. Nr. 81965 vom 18. August 1894 [VII. Zusatz zum Patente Nr. 60855 vom 8. Mai 1890][3]). — Dem Verfahren der Patentschrift Nr. 60855 lassen sich mit gleichem Erfolge die Bromsubstitutionsproducte des Alizarins unterwerfen: Verfahren sowie Verlauf der Reaction sind in diesem Falle genau die gleichen wie im Hauptpatente. Auch die Endproducte unterscheiden sich von den Ausgangsproducten in derselben Weise, wie im Hauptpatente angegeben, sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit wesentlich blauerer Farbe und färben Thonerde- und Chrombeizen in bedeutend blaueren Tönen an, als die entsprechenden Ausgangsmaterialien. *Min.*

---

[1]) Patentbl. 16, 450. — [2]) Daselbst, S. 5. — [3]) Daselbst, S. 591.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Oxyanthrachinonfarbstoffes. D. R.-P. Nr. 81694 vom 25. Mai 1893[1]. — Das bei der alkalischen Reduction von Di-o-nitroanthrachinon zu Diamidoanthrachinon entstehende, in Alkalien mit blaugrüner Farbe lösliche Zwischenproduct[2], das aus seiner alkalischen Lösung durch Ausfällen mit verdünnten Säuren leicht isolirt werden kann, erleidet durch Einwirkung von starken Mineralsäuren, vorzugsweise von concentrirter Schwefelsäure, eine molekulare Umlagerung und geht hierbei in einen sehr beständigen, ebenfalls alkalilöslichen, neuen Körper über, dem wahrscheinlich die Constitution eines *Diamidodioxyanthrachinons* von folgender Formel zukommt, für die auch sämmtliche Eigenschaften des Umlagerungsproductes sprechen:

```
OH       NH2
 |        |
 /\ /CO\ /\
|  |     |  |
|  |     |  |
 \/ \CO/ \/
 |        |
NH2      OH
```

Der Körper ist ein Farbstoff und färbt chromirte Wolle intensiv blauviolett an. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von α-Amidoalizarinsulfosäure. D. R.-P. Nr. 82938 vom 1. December 1894[3]. — α-Amidoalizarin wird in die 10- bis 15 fache Menge rauchender Schwefelsäure von 20 bis 40 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und so lange auf 100 bis 140° erhitzt, bis eine Probe sich beim Kochen in Wasser mit schön carmoisinrother Farbe klar löst. Nach dem Erkalten giefst man die Schmelze auf Eiswasser, kocht auf, bis sich alles mit der charakteristischen rothen Farbe gelöst hat, filtrirt und isolirt die Sulfosäure durch Aussalzen mit Chlorkalium oder Chlornatrium. Nach dem Neutralwaschen und Trocknen stellt die Sulfosäure ein schwarzbraunes Pulver dar, das sich in Wasser leicht und mit carmoisinrother Farbe löst. Sie ist sowohl Säure als auch Beizenfarbstoff und zieht auf Wolle in saurem Bade mit blaustichig rother und auf Chrombeize mit blauvioletter Nuance. Es hat sich gezeigt, dafs bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf α-Amidoalizarin nicht

[1]) Patentbl. 16, 524. — [2]) Siehe Römer, Ber. 16, 367; JB. f. 1883, S. 1008. — [3]) Patentbl. 16, 744.

direct die Sulfosäure entsteht, sondern dafs vielmehr in erster Phase ein in kaltem Wasser schwer lösliches Zwischenproduct sich bildet, welches erst beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in die α-Amidoalizarinsulfosäure übergeht. Vermuthlich kommt diesem Zwischenproduct die Constitution eines Schwefelsäureäthers oder einer sulfaminsäureartigen Verbindung zu. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Alizarinreihe. D. R.-P. Nr. 79680 vom 15. September 1893 [IV. Zusatz zum Patente Nr. 62019 vom 14. September 1890] [1]). — Oxyanthrachinone, Oxyanthrachinolinchinone und deren Sulfosäuren, sowie die aus Dinitroanthrachinon und Schwefelsäure, Schwefelsesquioxyd und dergleichen erhältlichen Farbstoffe werden bei Gegenwart von Ammoniak mit überschwefelsauren Salzen behandelt. Die Reaction geht in verdünnter wässeriger Lösung bei niedriger Temperatur sehr leicht von Statten und ist in kurzer Zeit beendet. Auf 1 Mol. Oxyanthrachinon verwendet man im Allgemeinen 2 Mol. überschwefelsaures Ammoniak. Aus Alizarinpentacyanin, Alizarinhexacyanin und Hexaoxyanthrachinon erhält man hierbei Farbstoffe, welche im Wesentlichen gleiche Eigenschaften zeigen, wie die aus denselben Polyoxyanthrachinonen nach dem Verfahren der Patentschrift Nr. 68112 durch Einwirkung von Ammoniak auf die betreffenden Anthradichinone erhaltenen Producte, und welche mit denselben jedenfalls identisch sind. Neue Farbstoffe hingegen entstehen aus Alizarinbordeaux und Alizarinblau. Die aus den Sulfosäuren von Alizarinbordeaux, Alizarinpentacyanin, Alizarinhexacyanin und Hexaoxyanthrachinon durch Ammoniak und überschwefelsaures Ammoniak erhaltenen amidirten Sulfosäuren zeigen ähnliche Eigenschaften wie die Farbstoffe aus den betreffenden nicht sulfirten Farbstoffen, von welchen sie sich hauptsächlich nur durch ihre Wasserlöslichkeit unterscheiden. Die Farbstoffe geben auf Chrombeize blaue bis grünblaue echte Färbungen. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer Amidosulfosäure des Alizarinbordeaux. D. R.-P. Nr. 82346 vom 18. November 1893 [V. Zusatz zum Patente Nr. 62019 vom 14. September 1890] [2]). — Eine Sulfosäure des amidirten Alizarinbordeaux erhält man, wenn man auf Alizarinbordeaux bei Gegenwart von Ammoniak und eines Salzes der schwefligen Säure Salze der Ueberschwefelsäure ein-

[1]) Patentbl. 16, 240. — [2]) Daselbst, S. 625.

wirken läfst. Man kann auch Sulfosäuren des Alizarinbordeaux selbst darstellen, indem man dieses in alkalischer Lösung, aber bei Abwesenheit von Ammoniak, bei Gegenwart eines Salzes der schwefligen Säure mit Salzen der Ueberschwefelsäure behandelt. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. — Verfahren zur Darstellung der β-Anthrachinoncarbonsäure. D. R.-P. Nr. 80407 vom 20. October 1894 [1]). — Die p-Toluyl-o-benzoësäure läfst sich durch Oxydation leicht und quantitativ in eine Carbonsäure, die noch unbekannte *Terephtaloyl-o-benzoësäure*

O

COOH COOH

überführen, welche aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 234° krystallisirt. Wird diese mit concentrirter Schwefelsäure auf 150 bis 180° erhitzt, so tritt glatte Condensation zu der *β-Anthrachinoncarbonsäure* vom Schmelzp. 284° ein. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. — Verfahren zur Darstellung von Beizenfarbstoffen durch Reduction von Dinitroanthrachryson. D. R.-P. Nr. 81741 vom 11. Januar 1895 [Zusatz zum Patente Nr. 72552 vom 29. Januar 1893] [2]). — Nach der Patentschrift Nr. 72552 wird zur Darstellung von Beizenfarbstoffen Tetranitroanthrachryson mit Reductionsmitteln behandelt. Je nachdem man in alkalischer oder saurer Lösung arbeitet, erhält man Farbstoffe, die chromgebeizte Wolle entweder mit grüner oder blauer Nuance anfärben. Ersetzt man das Tetranitroanthrachryson durch das nach Patentschrift Nr. 71964 erhältliche Dinitroanthrachryson, so erhält man Farbstoffe von analogen Eigenschaften. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines braunschwarzen Küpenfarbstoffes aus Anthrachryson. D. R.-P. Nr. 83068 vom 20. November 1894 [3]). — Durch Einwirkung von Ammoniak auf Anthrachryson wird ein braunschwarzer Farbstoff erhalten, welcher weder in Säuren noch in Alkalien löslich ist, durch Reductionsmittel aber schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen wird

---

[1]) Patentbl. **16**, 318. — [2]) Daselbst, S. 525. — [3]) Daselbst, S. 745.

und mit hellbrauner Farbe in Lösung geht, aus welcher sich beim Zutritt der Luft der ursprüngliche Farbstoff wieder abscheidet. Die alkalische Lösung kann folglich als Küpe betrachtet werden, und es gelingt in der That, durch Eintauchen von Geweben in dieselbe und nachheriges Verhängen an der Luft den Farbstoff waschecht in der Faser zu befestigen. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Hexaoxyanthrachinon. D. R.-P. Nr. 81742 vom 11. Januar 1895 [Zusatz zum Patente Nr. 75490 vom 7. September 1893][1]). — Man erhält Hexaoxyanthrachinon, wenn man Diamidoanthrachryson nach dem Verfahren des Hauptpatentes mit kohlensauren oder fixen Alkalien bezw. alkalischen Erden erhitzt. Das erhältliche Hexaoxyanthrachinon stimmt in seinen physikalischen, chemischen und coloristischen Eigenschaften vollständig mit dem in den Patentschriften Nr. 64418, 65375 und 66153 beschriebenen Hexaoxyanthrachinon überein. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zum Färben von Wolle mit Nitro-, Chlor- und Bromderivaten von Alizarinfarbstoffen. D. R.-P. Nr. 78928[2]). — *α*- und *β*-Nitroalizarin, *β*-Chlor- und *β*-Bromalizarin, *α*- und *β*-Nitroanthrapurpurin und -flavopurpurin, Dibromanthrapurpurin, Dichloralizarin, Dichlor- und Dibromanthrachryson werden auf die thierische Faser in saurem Bade aufgefärbt und durch Metallsalze in Metalllacke übergeführt. [Vgl. Pat. Nr. 70861][3]). *Smdt.*

O. Hesse. Notiz über Chrysophansäure[4]). — Verfasser wies darauf hin, dafs gegenwärtig im Drogenhandel unter *Chrysophansäure* weder die aus der Rhabarberwurzel erhältliche gelbe, krystallisirte Verbindung, noch das *Physcion*, das aus der gelben Wandflechte abgeschieden wird, sondern *Chrysarobin* verstanden wird. Nach seiner Ansicht sollte aber, wie es schon in der chemischen Literatur geschieht, von jetzt ab ganz allgemein mit dem Namen *Chrysophansäure* nur die aus der Rhabarberwurzel erhältliche gelbe, krystallisirte Substanz belegt werden. Man gewinnt die Chrysophansäure durch Extraction der gepulverten Rhabarberwurzel (1 Thl.) mit Aether (5 Thln.). Der erste derartige Aetherextract nimmt Fett, etwas Chrysophansäure, Harz u. s. w. auf und hinterläfst nur einen schmierigen Rückstand, aus welchem kaum reine Chrysophansäure zu gewinnen ist. Die weiteren ätherischen

---

[1]) Patentbl. 16, 525. — [2]) Daselbst, S. 97. — [3]) Daselbst 15, 1112. — [4]) Ann. Chem. 284, 191—195.

Extractionen hinterlassen krystallinische Rückstände, aus welchen die Chrysophansäure leicht rein erhalten wird, indem man sie mit ganz wenig Alkohol behandelt, das Ungelöste in Chloroform löst, die Lösung verdunsten läfst, den Rückstand bei gelinder Wärme mit wässeriger Pottaschelösung behandelt und das Ungelöste schliefslich noch durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Die so gewonnene *Chrysophansäure*, welche die Formel $C_{15}H_{10}O_4$ besitzt, bildet kleine, moosartig an einander gelagerte Blättchen, schmilzt bei 178°, ist durchaus nicht hygroskopisch und löst sich, ebenso wie das Physcion, mit tiefrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. In den üblichen Lösungsmitteln löst sie sich leichter, als das Physcion, stimmt in ihrem Verhalten gegen Kalilauge mit diesem überein, löst sich aber in Ammoniak leichter als dieses. Sie besitzt keine Reaction, fast keinen Geschmack und scheint auf den menschlichen Organismus keine bemerkenswerthe Wirkung auszuüben. Die Chrysophansäure ist in der Rhabarberwurzel präexistirend vorhanden und wird nicht erst bei der Aetherextraction in der Hauptsache gebildet. Kocht man Chrysophansäure mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7, so bildet sich kein Jodalkyl, sondern man erhält eine aus Alkohol in prächtigen, stark glänzenden, hellgelben, bei 196° schmelzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, das *Chrysophanhydroanthron*, $C_{15}H_{12}O_3$, welches mit Ammoniak keine Farbenreaction zeigt, sich aber in Natronlauge mit weinrother Farbe löst, eine Färbung, welche sich auch nicht ändert, wenn die Lösung mit Luft geschüttelt wird. Hierdurch unterscheidet sich das hier beschriebene Chrysophanhydroanthron von dem Chrysophanhydroanthron von Liebermann [1]), welches beim Schütteln mit Luft in Chrysophansäure zurückverwandelt wird. *Wt.*

Oswald Hesse. Die Chemie des Rhabarbers [2]). — Verfasser bespricht die bisherigen Arbeiten über die Chrysophansäure und beschreibt dann eigene Versuche. Chinesischer Rhabarber wurde wiederholt und längere Zeit hindurch mit Aether ausgezogen. Der in der Kälte etwas krystallinische Aetherrückstand wurde mit kaltem 80 proc. Alkohol und der Alkoholrückstand nochmals mit verdünntem Alkohol behandelt; es gelang so, denselben in einen krystallinischen und einen harzigen Theil zu scheiden. Letzterer scheint die purgirend wirkenden Bestandtheile der Droge zu enthalten. Er wurde nicht eingehend untersucht, nur wurde festgestellt, dafs er weder Zucker noch Chrysophansäure

---

[1]) Ber. 21, 436; JB. f. 1888, S. 1614 ff. — [2]) Pharm. J. 55, 325—327.

liefert, also letztere nicht etwa in Form eines Glycosids enthält. Der krystallinische Rückstand wurde bei 40° mit einer verdünnten Kaliumcarbonatlösung behandelt. Der ungelöst bleibende Rückstand war *Chrysophansäure*, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig in goldgelben Blättchen vom Schmelzp. 178° erhalten wurde. Mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,7) entsteht daraus kein Alkyljodid, die Säure selbst wird zu *Chrysophanhydroanthron* reducirt, das sich in alkalischen Flüssigkeiten mit weinrother Farbe löst und durch den Luftsauerstoff nicht wieder zu Chrysophansäure oxydirt wird. Der alkalische Auszug des Rückstandes enthielt *Emodin* und *Rheïn*. Durch Ausschütteln der angesäuerten Flüssigkeit mit Aether und Behandeln des Aetherrückstandes mit heifsem Toluol wurde das Emodin isolirt. Es krystallisirt mit 1 Mol. Wasser aus Eisessig in orangefarbenen Prismen. Das Wasser wird bei 120° abgegeben. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 250°. Sie löst sich leicht in Aetzalkalien, kohlensauren Alkalien, Ammoniak und Alkohol. Bleiacetat fällt einen purpurrothen, flockigen Niederschlag. Die alkoholische Lösung des Emodins reagirt sauer. Jodwasserstoffsäure reducirt zu *Chrysophanoxyhydroanthron*, das aus Eisessig in blafsgelben, bei 230 bis 240° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Jodalkyl wird nicht abgespalten. Der neue Körper Rheïn, den heifses Toluol nicht gelöst hatte, wurde aus Eisessig in mikroskopischen, gelblichbraunen Nadeln erhalten, die über 280° unter Zersetzung schmelzen. Rheïn ist unlöslich in Wasser, wenig oder fast nicht löslich in Alkohol, Toluol, Benzin, Aether, kaltem Eisessig, mäfsig löslich in heifsem Eisessig. Aetzalkalien und kohlensaure Alkalien lösen es mit purpurrother Farbe. Festes Kaliumcarbonat fällt aus der Carbonatlösung eine rothe Masse aus, die eine Verbindung des Rheïns mit Kali ist. Bleiacetat, Silbernitrat, Baryumchlorid fällen aus der ammoniakalischen Lösung purpurrothe, amorphe Niederschläge. Durch Salzsäure wird das Rheïn aus alkalischer Lösung schleimförmig abgeschieden; beim Kochen entsteht wieder die krystallinische Form. Rheïn hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$ und wird durch Jodwasserstoffsäure ohne Abspaltung von Alkyljodid wahrscheinlich zu *Chrysophandioxyhydroanthron* reducirt. Mit Essigsäureanhydrid liefert es bei 85° *Acetylrheïn*, gelbe, bei 262 bis 265° schmelzende Nadeln, bei 190° *Diacetylrheïn*, grüngelbe Nadeln vom Schmelzp. 236°. Wahrscheinlich läfst sich auch ein *Tetraacetylrheïn* darstellen. Verfasser stellt für die drei Körper die Formeln auf: Chrysophansäure, $C_{15}H_8O_2(OH)_2$, Emodin, $C_{15}H_7O_2(OH)_3$, Rheïn, $C_{15}H_6O_2(OH)_4$. Alle drei leiten sich wahr-